

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

на правах рукописи
УДК 541.44'412

ВЕРБЕЦКИЙ Виктор Николаевич

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук
в форме научного доклада

Москва
1998 г.

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

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

В.П.ЗЛОМАНОВ

Доктор физико-математических наук, профессор

В.А.СОМЕНКОВ
(РНЦ "Курчатовский
Институт", Институт
сверхпроводимости
и физики твердого тела)

Доктор химических наук

А.Л.ШИЛОВ
(ИОНХ РАН)

Ведущая организация:

ИНХП РАН

Защита состоится 15 мая 1998 года в 15³⁰ час. в 446 ауд. на заседании
Специализированного Совета Д 053.05.45 при Московском Государственном
Университете имени М.В.Ломоносова по адресу 119899 ГСП, Москва, В-234,
Ленинские горы, МГУ, Химический факультет

Автореферат разослан 2 апреля 1998 года

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
Специализированного Совета
кандидат химических наук

Л.Н.РЕШЕТОВА

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	3
Актуальность темы.....	3
Цель работы.....	4
Научная новизна работы.....	4
Практическая ценность работы.....	4
Публикации и апробация работы.....	5
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ	6
1. ВВЕДЕНИЕ	6
2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРИДОВ СПЛАВОВ И ИМС ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	8
2.1 Взаимодействие водорода со сплавами систем Ti-V-M и Ti-Fe-Ce (M = Fe, Co, Ni, Al).....	10
2.2. Гидриды с высокой плотностью.....	14
2.3. Взаимодействие с водородом сплавов на основе TiFe.....	19
2.4. Гидриды со структурой фаз Лавеса.....	22
3. КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ИМС.....	28
4. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ИМС-H₂.....	30
5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА СО СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ.....	33
6. ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИМС, СОПРЯЖЕННЫЕ С АБСОРБЦИЕЙ ВОДОРОДА.....	39
6.1. Диспропорционирование ИМС.....	39
6.2. Гидридное диспергирование.....	43
7. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ.....	53
8. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ.....	58
9. ОСНОВНЫЕ ИТОГИ РАБОТЫ.....	60
10. СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ.....	61
10.1. Статьи.....	61
10.2. Авторские свидетельства.....	67
10.3. Тезисы докладов на научных конференциях.....	69

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ.

Интенсивное развитие химии гидридов металлов, сплавов и интерметаллических соединений (ИМС), наблюдающееся в последние два десятилетия, обусловлено как научным интересом, так и перспективами применения этих веществ в различных областях техники. Прежде всего это относится к так называемым металлогидридным технологиям, основанным на принципе "абсорбция-десорбция" водорода и используемым для хранения, транспорта, очистки водорода, извлечения его из газовых смесей и в электрохимических источниках тока. Фактически все основные направления развития современной энергетики предполагают использование систем металл-водород, независимо от того, каким из промышленных способов водород будет получен. Не менее важным является и направление, связанное с использованием гидридов в ядерной технике, порошковой металлургии, гетерогенном катализе, для получения новых магнитных материалов. Применение гидридов в реальных технологических процессах неразрывно связано с решением ряда фундаментальных проблем, прежде всего направленных на изучение особенностей взаимодействия водорода со сплавами и ИМС различного состава и разного структурного типа, определение термодинамических, структурных и кинетических данных, необходимых для разработки новых материалов и оценки стабильности гидридов. Особый интерес представляет изучение термодинамических свойств вблизи точек фазового перехода, так как эти переходы сопровождаются относительно быстрой релаксацией водородной подсистемы и металлической матрицы, и процесса диспергирования матрицы при многократных циклах "абсорбции-десорбции" водорода.

Очень важным представляется исследование систем металл-водород при высоком давлении, так как это может привести к возникновению новых типов гидридных фаз с высоким содержанием водорода.

Другим важным примером влияния водорода на свойства металлической матрицы является значительное изменение магнитных свойств ИМС, в частности характера магнитного упорядочения, изменения температуры Кюри. Однако все эти примеры использования металлических гидридов становились достоянием технологии только после завершения соответствующих циклов фундаментальных исследований. К началу наших работ в конце 70-х годов по этому направлению имелись достаточно

многочисленные работы по бинарным "металлическим" гидридам, и лишь отдельные патентные данные и, сравнительно, небольшое число научных работ по свойствам тернарных гидридов на основе ИМС. Это накладывало существенные ограничения на понимание научных и практических возможностей данного раздела химии, хотя уже из этого ограниченного массива данных прогнозировалась перспективность исследований в этом направлении.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Цель работы заключалась в разработке методов синтеза и исследования свойств гидридов ИМС и сплавов на основе переходных и непереходных металлов в широких интервалах давлений и температур, установлении основных закономерностей и возможных механизмов взаимодействия компонентов, создания на основе экспериментальных данных высокоэффективных материалов для систем хранения и аккумуляции водорода, нейтронной защиты, изготовления постоянных магнитов, металлгидридных МН-электродов в электрохимических источниках тока.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ.

В работе впервые в интервале давлений 10^{-2} -2000 атм. и температур 130-1100 К проведено исследование взаимодействия с водородом ИМС и многокомпонентных сплавов РЗМ, магния, титана, циркония и ванадия, определены термодинамические и кинетические параметры процесса "абсорбция-десорбция" водорода и предложены схемы механизма гидрирования этих металлических матриц. Впервые синтезированы и исследованы свойства многокомпонентных гидридов на основе TiFe, MmNi₅ и фаз Лавеса и изучены общие закономерности протекания реакций диспропорционирования и диспергирования ИМС при абсорбции-десорбции водорода. С использованием методов высоких газовых и квазигидростатических давлений впервые синтезированы и исследованы новые, устойчивые при нормальных условиях сложные гидриды магния, кальция, титана, эрбия, церия.

Совокупность выполненных исследований может рассматриваться как новое научное направление - химия многокомпонентных гидридов переходных и непереходных металлов

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ.

Практическая ценность работы обусловлена:

- Получением и систематизацией результатов исследования свойств свыше 500 гидридов на основе сплавов и ИМС РЗМ, титана, циркония, магния и др. Эти

данные могут быть использованы для прогноза поведения сплавов в атмосфере водорода, при разработке новых материалов для металлгидридной технологии.

- Созданием композиционных материалов, не разрушающихся при многократных циклах "абсорбции-десорбции" водорода.
- Созданием опытной технологии получения высокоэффективных материалов, используемых для систем хранения водорода, изготовления МН-электродов, средств защиты от нейтронного излучения, анализаторов водорода; разработкой лабораторных аккумуляторов водорода и промышленных аккумуляторов водорода секционного типа.
- Разработкой новых методов получения металлических порошков для изготовления постоянных магнитов.

ПУБЛИКАЦИИ И АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.

По теме исследования опубликовано свыше 100 работ, в том числе, 4 обзора и получено 35 авторских свидетельств. Результаты диссертационной работы были доложены на III Всесоюзном совещании "Синтез и физико-химические свойства гидридов переходных металлов" (1978г., Москва), I Всесоюзной научной конференции "Научно-техническое сотрудничество "Предприятие-ВУЗ" (1980г., Москва), I, II, III Всесоюзном семинаре "Синтез, свойства и применение гидридов ИМС" (1980, 1983, 1985 гг., Москва), XII Менделеевском съезде по общей и неорганической химии (1981 г., Москва), II Всесоюзном совещании по проблеме водорода и его аномальных состояний" (1981 г., Москва), Всесоюзной конференции "Защита воздушного бассейна от загрязнения токсическими выбросами транспортных средств" (1981 г., Харьков), Школе-семинаре "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь" (1982 г., Воронеж), IX Всесоюзной конференции по калориметрии и химической термодинамике (1982 г., Тбилиси), VI Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (1983 г., Киев), Всесоюзной конференции "Тепло- и массообмен при фазовых и химических превращениях" (1983 г., Минск), Межотраслевом семинаре "Атомно-водородная энергетика и технология" (1984 г., Москва), II Всесоюзном научном совещании "Применение высоких давлений для получения новых материалов и создания интенсивных процессов химических технологий" (1986 г., Москва), XI научном семинаре "Влияние высоких давлений на вещество" (1986 г., Одесса), Ломоносовских чтениях в 1988г. (химический факультет МГУ) и 1997г. (физический факультет МГУ), Всесоюзном совещании по исследованию, разработке и применению

магниевого сплава в народном хозяйстве (1988 г., Москва), Научно-практической конференции "Новые конструкционные материалы - основа повышения технического уровня и качества сельскохозяйственной техники", IV и V Всесоюзном совещании по химии неорганических гидридов (1987, 1991 г.г., Душанбе), VII и XI Всемирной конференции по водородной энергетике (1988, 1996 г.г., Москва, Штутгарт), I и II Всесоюзной школе-семинаре "Методы получения, структура и свойства гидридов металлов и ИМС" (1987, 1989 г.г., Одесса), Выставке-ярмарке "Комплексная программа научно-технического прогресса стран-членов СЭВ в действии" (1989 г., Москва), III Всесоюзном совещании "Химия высоких давлений" (1990 г., Москва), VI Всесоюзном совещании по химии, технологии и применению ванадия (1990 г., Нижний Тагил), Всесоюзном семинаре "Материалы для водородной технологии и энергетики" (1991 г., Львов), Научно-техническом семинаре "Техноэкология" (1991 г., Донецк), Международных симпозиумах по системам металл-водород (1992, 1994, 1996 г.г., Швеция, Япония, Швейцария), XI Всероссийской конференции по постоянным магнитам (1994, 1997 г., Суздаль), Международных конференциях "Водородное материаловедение и химия гидридов металлов" (1995, 1997 г.г., Украина), Международной конференции "Водородная обработка металлов" (1995 г., Украина), Международной конференции по электротехническим материалам и компонентам (1995 г., Украина), III Международном симпозиуме по физике магнитных материалов (1996 г., Сеул).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ВВЕДЕНИЕ

Возможность применения гидридов металлов для хранения, транспорта, очистки и компримирования (сжатия) водорода связана с задачей получения для этих целей различного класса гидридов с широким диапазоном регулируемых свойств. Сопоставление с наиболее широко распространенным способом компримированного хранения водорода выдвинуло следующие основные требования к материалам-абсорбентам водорода:

- содержание водорода не менее 1 масс.%;
- устойчивость в процессе проведения циклов "абсорбция-десорбция" водорода;
- высокая скорость абсорбции (десорбции) водорода;
- достаточная инертность к примесям, содержащимся в водороде.

Основное внимание было уделено изучению свойств низкотемпературных гидридов и высокотемпературных гидридов или сплавов для аккумуляции водорода. Имеется в виду, что первая группа гидридов выделяет водород при давлении > 1 атм. при температурах < 373 К, а вторая группа, соответственно, при температурах > 373 К.

К началу настоящей работы достаточно подробно были изучены свойства бинарных гидридов и гидридов отдельных ИМС. Представлялось, что комплексное исследование многокомпонентных гидридов сплавов и ИМС может служить основой для создания полифункциональных материалов-абсорбентов водорода для различных технологических задач. Анализ литературных данных определил и выбор объектов исследования: сплавы и ИМС титана, циркония, магния и РЗМ.

Для решения поставленных в работе задач исследование взаимодействия водорода со сплавами и ИМС титана и циркония проводилось по следующим направлениям: синтез гидридов на основе многокомпонентных сплавов, исследование характера их разложения, установление зависимости состав сплава - свойство гидрида и определение условий для практического их применения в качестве высокотемпературных материалов-абсорбентов водорода. Для разработки низкотемпературных материалов для аккумуляции водорода были исследованы свойства гидридов на основе ИМС TiFe и фаз Лавеса, а также многокомпонентных сплавов ванадия, изучены их технико-эксплуатационные характеристики. Возможность применения гидридов металлов в качестве материалов для защиты от нейтронного излучения определила еще одно направление работы - синтез и исследование свойств гидридов металлов на основе титана и циркония с высокой рентгеновской плотностью и объемной концентрацией водорода.

К началу настоящей работы были известны очень немногочисленные данные как по энтальпиям образования гидридов ИМС, так и по кинетике взаимодействия водорода с ИМС. В связи с этим с целью изучения механизма реакции взаимодействия водорода с ИМС, определения более точных значений энтальпии реакции и зависимости ее от температуры, для наиболее перспективных материалов-абсорбентов водорода был проведен комплекс кинетических и калориметрических исследований.

В отличие от титана, магний аккумулирует почти вдвое большее количество водорода. Это свойство магния обусловило еще одно направление наших исследований в области разработки высокотемпературных систем аккумуляции водорода -

изучение взаимодействия водорода с многокомпонентными сплавами магния. Исследования были направлены прежде всего на установление зависимости скорости реакции и полноты ее протекания от состава сплава, разработку оптимальных композиций для практического использования.

Процесс абсорбции водорода, проведение циклов "абсорбция-десорбция" водорода сопровождаются механическими (самоизмельчение металлической матрицы), а в ряде случаев и ее химическими превращениями (диспропорционирование). Помимо научного интереса, оценка устойчивости металлгидридных систем, изучение распределения частиц по размерам в зависимости от числа циклов "абсорбция - десорбция", систематизация полученных результатов, являются необходимым условием как при разработке материалов-абсорбентов водорода и конструировании систем аккумуляции водорода, так и для применения полученных данных в порошковой металлургии.

Помимо металлических гидридов, свойства которых рассматриваются в предыдущих разделах, неметаллические гидриды с высоким содержанием водорода представляют несомненный научный интерес. Синтез новых многокомпонентных гидридов, с применением, в том числе, техники высоких давлений, изучение их структуры и физико-химических свойств, играют важную роль в дальнейшем развитии химии гидридов металлов.

В практическом плане наши исследования были направлены на разработку металлгидридных аккумуляторов водорода для хранения и транспорта водорода, опытной и опытно-промышленной технологии производства сплавов - абсорбентов водорода, применения эффекта гидридного диспергирования для получения металлических порошков.

Часть экспериментальной работы выполнена совместно с сотрудниками ИПМ НАН Украины, ФМИ НАН Украины и Физического факультета МГУ.

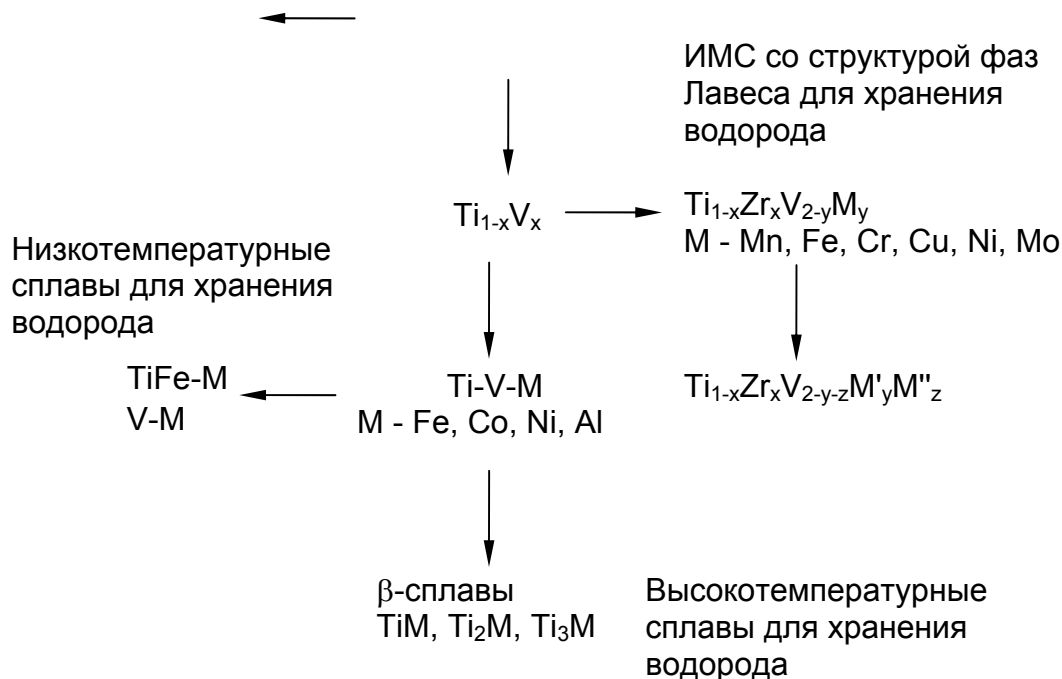
2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРИДОВ СПЛАВОВ И ИМС ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.

Эволюция исследований взаимодействия водорода со сплавами и ИМС титана и циркония может быть представлена следующей схемой:

Гидриды с высокой
плотностью

Ti-Ta-W-H₂

Zr, Ti, V



Приведенная схема демонстрирует направления развития работы в области разработки материалов-абсорбентов водорода от бинарных гидридов к многокомпонентным гидридам сплавов и ИМС, в основу которой было положено изучение зависимости состав металлической матрицы - свойство гидрида.

При решении задач практического использования гидридов ИМС необходимо изучение изотерм состав-давление (отображающие фактически простейшую диаграмму состояния "состав-свойство" в системах металл-водород) и зависимости параметров плато от изменения температуры и состава металлической матрицы. Общий вид наиболее простой фазовой диаграммы "состав-свойство" для систем ИМС- H_2 показан на рис.1:

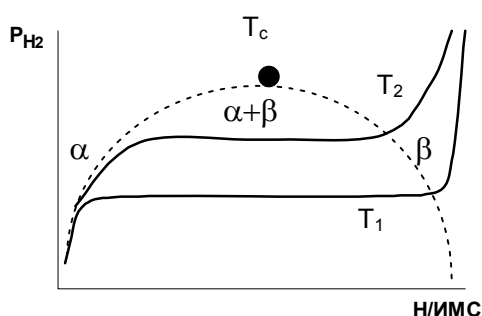


Рис.1 Изотермы десорбции (абсорбции) водорода в системе ИМС- H_2 .
 $T_2 > T_1$, T_c - критическая температура

Для изотерм десорбции (абсорбции) водорода, представленных на рис.1, α - и β -области соответствуют двухфазному равновесию H_2 - раствор водорода в ИМС и его гидриде. Горизонтальная площадка - плато - описывает область трехфазного равновесия H_2 - α - β и характеризует переход α -раствора в β -гидрид. Зависимость значения давления (P) в области плато от температуры описывают, как правило, уравнением:

$$\ln P = A - B/T$$

где A и B эмпирические коэффициенты, по которым в узком интервале температур рассчитывают значения энтальпии и энтропии реакции ($A=\Delta S/R$; $B=\Delta H/R$). При температуре выше критической должна существовать только одна фаза - твердый раствор водорода в ИМС.

2.1 Взаимодействие водорода со сплавами систем Ti-V-M и Ti-Fe-Ce (M = Fe, Co, Ni, Al).

До начала наших работ взаимодействие с водородом трехкомпонентных сплавов оставалось практически не изученным. Более того, в ряде случаев не были известны диаграммы состояния металлических систем, представляющих интерес для исследования процесса абсорбции водорода. В связи с этим методами РФА, оптической и электронной микроскопии были исследованы и построены изотермические сечения для систем Ti-V-Ni, Ti-V-Co, Ti-Fe-Ce, и уточнены фазовые границы в системе Ti-V-Fe [10, 11 47, 52].

Изучение взаимодействия водорода со сплавами систем Ti-V-Fe, Co, Ni (составы отмечены точками на соответствующих диаграммах состояния на рис.2-4) показало, что реакция их гидрирования протекает в значительно более мягких условиях, чем для индивидуальных титана и ванадия и сплавов Ti-V [8, 10, 11]. Так, например, β -сплавы системы Ti-V-Fe в первом цикле абсорбции поглощают водород практически без индукционного периода при 523 К и 30 атм., а во втором цикле уже при комнатной температуре и давлении водорода до 5 атм. Еще более активными по отношению к водороду оказались сплавы с кобальтом и никелем. Они начинают поглощать водород без предварительной активации при комнатной температуре и давлении водорода около 10 атм. Абсорбция водорода β -сплавами этих трех систем приводит к образованию гидридов с ГЦК структурой (т.е. по аналогии с гидридом титана происходит стабилизация высокотемпературной модификации) и высоким

содержанием водорода ($H/M=1.8-2.,0$). При содержании ванадия более 80 ат.% наблюдается также образование гидридов с ОЦТ решеткой.

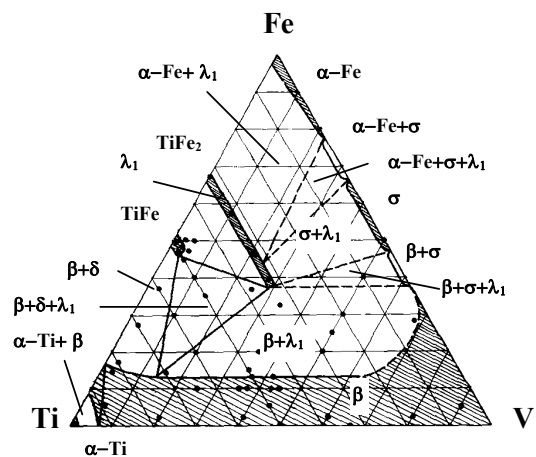


Рис.2. Диаграмма состояния системы Ti-V-Fe при 1073 К

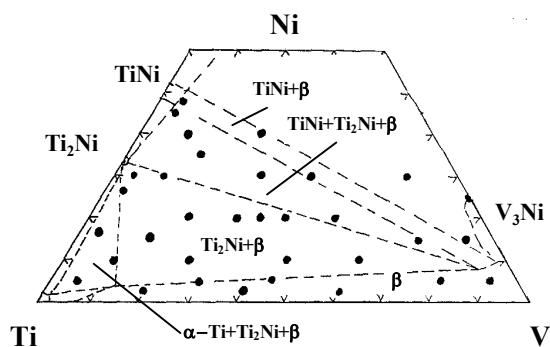


Рис.3. Диаграмма состояния системы Ti-V-Ni при 1073 К

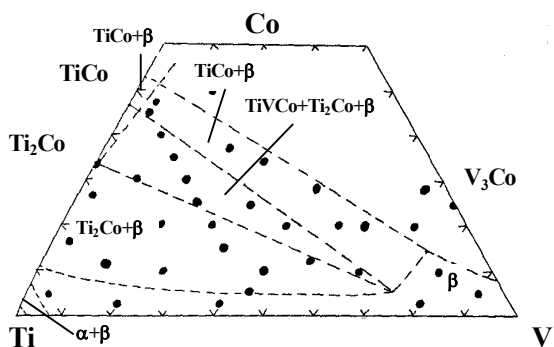


Рис.4. Диаграмма состояния системы Ti-V-Co при 1073 К

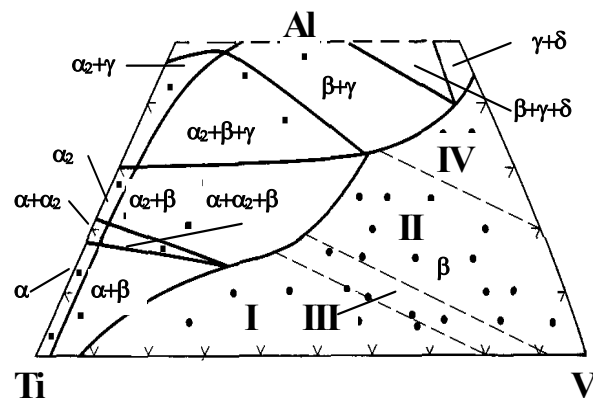


Рис.5. Диаграмма состояния системы Ti-V-Al при 1073 К

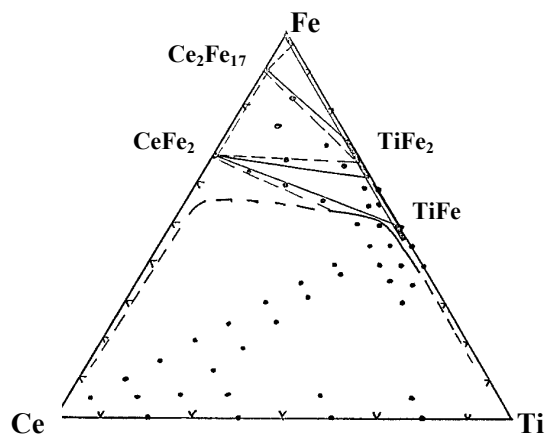


Рис.6. Диаграмма состояния системы
Ti-Fe-Ce при 873 К

При использовании в качестве одного из компонентов сплава такого непереходного металла как алюминий, взаимодействие с водородом носит более сложный характер [9]. Как видно из рис.5, для β -сплавов системы Ti-V-Al можно выделить четыре области. Область I отражает существование ГЦК гидридов, область II описывает существование ОЦК гидридов, образование которых не сопровождается изменением структуры металлической решетки, область III отвечает сосуществованию обоих типов гидридов, и область IV относится к сплавам, не взаимодействующим с водородом в условиях эксперимента. ДТА гидридов с ГЦК решеткой показал, что их разложение протекает как минимум в две стадии и сопровождается соответствующими эндоэффектами. На первой стадии выделяется, примерно, половина водорода и происходит образование гидроксида с ОЦК структурой. Увеличение содержания ванадия и третьего компонента - Fe, Co, Ni, Al смещает максимумы тепловых эффектов в сторону более низких температур.

Исследование взаимодействия с водородом многофазных сплавов, полученных в системах Ti-V-Al, Fe, Ni, Co, показало, что характер абсорбции ими водорода и разложения гидридных фаз определяются их фазовым составом, так как каждая структурная составляющая этих сплавов ведет себя независимо. Вследствие этого сорбционные и термодинамические свойства системы изменяются пропорционально изменению количества той или иной фазы. Это же свойство было обнаружено и для сплавов с расслаивающимися фазами из системы Ti-Fe-Ce (рис.6) [40]. Установлено также, что двух- и трехфазные сплавы, одной из структурных составляющих которых являются фазы на основе ИМС Ti_3Al , Ti_2Ni , Ti_2Co , $Ti(V,Fe)_2$, реагируют с водородом со значительно большей скоростью, чем сплавы из других областей. Микроскопическое исследование образцов, процесс гидрирования которых был прерван на различных стадиях, показало, что с водородом в первую очередь взаимодействуют именно эти структурные составляющие сплава-фазы на основе ИМС. И только затем, от границ этих фаз реакция гидрирования распространяется на весь объем образца. Таким образом, более активные по отношению к водороду ИМС, входящие в состав сплава, являются как бы катализаторами реакции гидрирования всего образца. Механизм катализа определяется, по-видимому, тремя факторами. Во-первых, гидриды ИМС являются донорами атомарного водорода, в связи с чем реакция уже не лимитируется скоростью диссоциации молекул водорода. Во-вторых, при абсорбции водорода ИМС

выделяется тепло, что также ускоряет реакцию, протекающую на первом этапе по границам зерен. И, в-третьих, образование гидридов ИМС сопровождается значительным увеличением объема, что приводит к появлению в сплаве трещин с активной, неокисленной поверхностью. Отсюда следует, что в тех случаях, когда важными эксплуатационными характеристиками систем аккумуляирования водорода являются параметры активации сплава и скорость абсорбции водорода, следует использовать сплавы из многофазных областей, содержащих небольшие, но достаточные для осуществления этой схемы количества ИМС. Этот вывод был положен в основу создания опытной технологии сплавов (см. табл.13 в разделе "Прикладные аспекты) [А.С.-1-4]. В этой же таблице приведены эксплуатационные характеристики сплавов на основе ванадия.

Исследования показали, что небольшие добавки LaNi_5 к крошке ванадия позволяют сократить индукционный период реакции его гидрирования до нескольких секунд при комнатной температуре. Легирование ванадия кремнием и марганцем показало, что эти элементы, в отличие от титана, повышают равновесное давление в области плато, а церий, аналогично LaNi_5 , сокращает период активации сплавов [28]. В качестве примера на рис.7,8 приведены изотермы десорбции водорода для некоторых исследованных систем на основе ванадия, а в табл.1 термодинамические параметры этих процессов

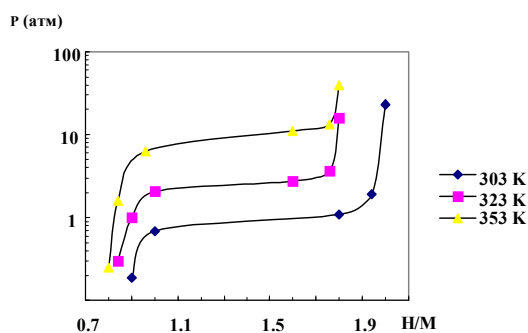


Рис. 7. Изотермы десорбции в системе $\text{V}+\text{LaNi}_5$ (0.006 моль) - H_2

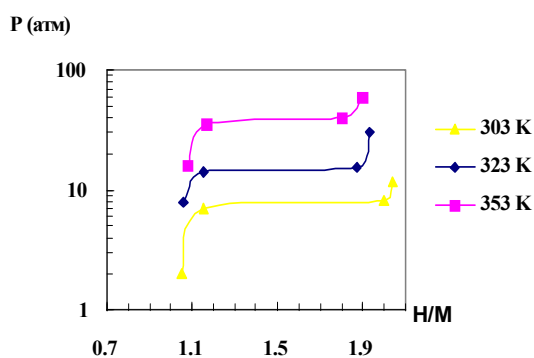


Рис. 8 Изотермы десорбции в системе $\text{V}_{85}\text{Ti}_5\text{Mn}_5\text{Ce}_5-\text{H}_2$

Таблица 1. Термодинамические характеристики взаимодействия с водородом композиций на основе ванадия.

СОСТАВ	ΔH , ккал/моль H_2	ΔS , кал/К·моль H_2
V + 0.05 мольн.% LaNi ₅	-7.9 ± 0.3	-90.1 ± 0.6
V ₈₅ Ti ₅ Mn ₅ Ce ₅	-9.3 ± 0.4	-93.0 ± 0.8

2.2. Гидриды с высокой плотностью.

Как уже отмечалось, гидриды металлов являются перспективными материалами для защиты от нейтронного излучения. Прежде всего это относится к гидридам титана, циркония и гафния, характеризующимся высокой объемной концентрацией водорода. Так, например, теоретическое значение числа атомов водорода в 1 см³ гидрида титана (N_H) составляет $9.5 \cdot 10^{22}$, хотя на практике оно не превышает величины $8 \cdot 10^{22}$. Для гидрида циркония $N_H = 7 \cdot 10^{22}$. Исследование этих материалов проводилось по двум направлениям, связанным с повышением плотности гидридов при сохранении высокого содержания водорода в них и снижением параметров их синтеза (P, T) при сохранении высокой термической стабильности гидридов. Для реализации этих задач представлялось наиболее перспективным использование сплавов из систем Ti-Ta; Zr-Ta; Ti-W; Ti-Ta-W; Zr-Sc; Hf-Sc.

В отличие от индивидуальных металлов все сплавы в системе титан-тантал, состоящей из непрерывного ряда твердых растворов, взаимодействуют с водородом при $P \leq 3$ МПа и $T = 500-550$ К с очень высокой скоростью [А.С.-16]. При этом образуется два типа гидридов - с ГЦТ решеткой и структурой гидрида титана (при концентрации тантала менее 55 ат.%) и с ОЦТ решеткой и структурой гидрида тантала (при концентрации тантала более 65 ат.%). Образование и разложение ГЦТ гидридов по данным ДТА, РФА и калориметрии протекает через стадию образования фазы с ОЦК решеткой, т.е. с упорядоченным расположением атомов водорода в решетке сплава. Действительно, как видно из рис.9, на кривой зависимости дифференциальной энтальпии гидрирования от содержания водорода для $Ti_{0.6}Ta_{0.4}$ наблюдается два участка. Первый соответствует образованию моногидридной фазы с ОЦК решеткой, а второй дигидридной фазе с ГЦТ решеткой. Гидриды с ОЦТ решеткой, также как и $TaH_{0.8}$ разлагаются в одну стадию при 750-850 К. Значения интегральной энтальпии гидрирования сплавов $Ti_{0.5}Ta_{0.5}$ и $Ti_{0.6}Ta_{0.4}$ и металлического тантала приведены в табл.5 и свидетельствуют об аддитивности энтальпий образования гидридов металлов и сплавов.

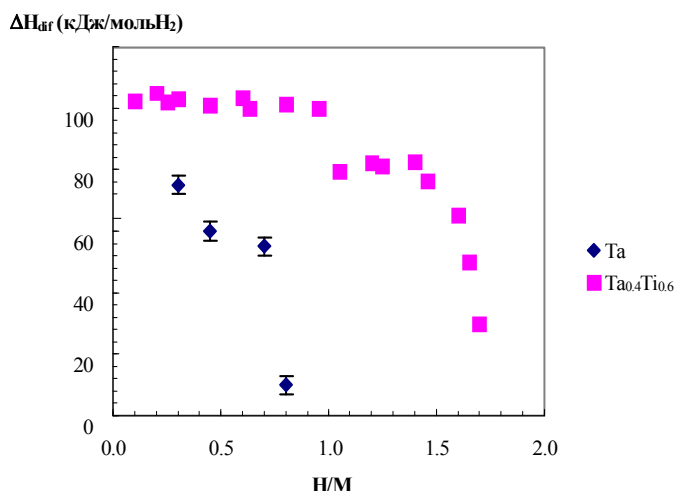


Рис.9. Зависимость дифференциальной энтальпии гидрирования тантала и сплава $Ta_{0.4}Ti_{0.6}$ от состава образующегося гидрида.

Исследование электронного энергетического спектра^a валентной зоны гидридов $Ti_{1-x}Ta_xH_y$ показало, что во всех изученных гидридах в образовании связей металл-водород принимают участие *d*- и *p*-электроны титана, (для тантала качественные эмиссионные спектры получить не удалось). Как видно из рис.10-12, форма $TiK_{\beta 5}$ полосы разительно меняется при переходе от металла к гидриду. Замещение 50% атомов титана атомами тантала не приводит к существенным изменениям в электронном энергетическом спектре. В этих гидридах на длинноволновом склоне образуется максимум, во много раз превышающий собственно максимум $TiK_{\beta 5}$ -полосы. Таким образом, наблюдается своеобразное перераспределение *p*-электронной плотности от связей металл-металл к связям металл-водород. В гидридах с ОЦТ решеткой это перераспределение менее ярко выражено.

^a Рентгеновские спектры эмиссии К-серии переходных металлов были получены на спектрографе ДРС-2М от плоскостей кварца при флуоресцентном возбуждении Cr-, Cu- и Au-анодов. Рентгеновские спектры эмиссии L-серии Ta, Zr, Cr, Fe, Co, Ni, La, Er, Cu исследовались на флуоресцентном ультрадлинноволновом спектрометре "Стеарат". Рентгеновские спектры эмиссии L-серии Ti, V и M-серии Zr, La и Er измерялись на спектрометре-монокроматоре РСМ-500. Поэлементное сопоставление эмиссионных полос в единой энергетической шкале проводилось по значениям энергии встроенных линий $L_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 1}$.

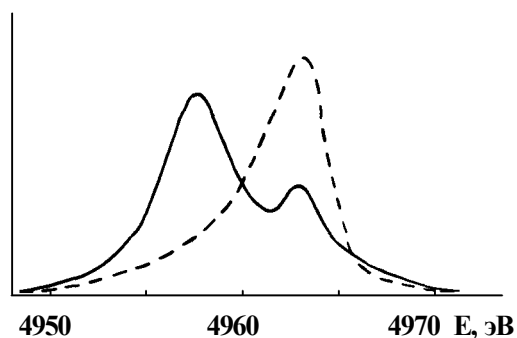


Рис. 10. $TiK_{\beta 5}$ -полоса в гидриде $Ti_{0.3}Ta_{0.7}H_{1.3}$ (сплошная линия) и исходном сплаве (пунктирная линия)

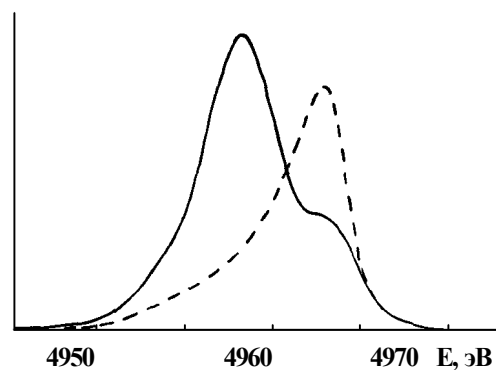


Рис.12. $TiK_{\beta 5}$ -полоса в гидриде $Ti_{0.7}Ta_{0.3}H_{1.0}$ (сплошная линия) и исходном сплаве (пунктирная линия)

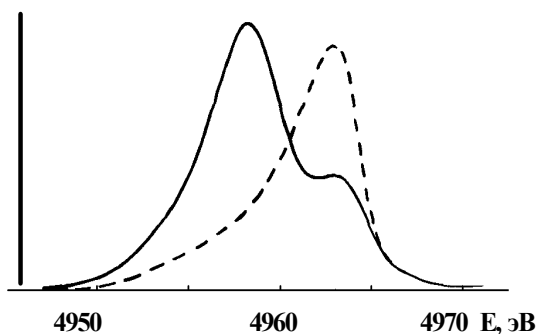


Рис.11. $TiK_{\beta 5}$ -полоса в гидриде $Ti_{0.5}Ta_{0.5}H_{1.8}$ (сплошная линия) и исходном сплаве (пунктирная линия)

β -сплавы из системы титан-вольфрам также взаимодействуют с водородом при 523K и 3-4 МПа без предварительной активации [64]. Сплавы с содержанием вольфрама до 20 ат.% образуют гидриды с ГЦТ решеткой, аналогичной гидриду титана. При увеличении содержания вольфрама до 25 ат.% его избыток в ходе гидрирования выделяется в виде собственной фазы. Разложение ГЦТ Ti-W-гидридов представляет собой достаточно сложный процесс, который можно описать следующей схемой :



Трехкомпонентные β -сплавы системы Ti-Ta-W, тугоплавкие, жаропрочные материалы, поглощают водород при комнатной температуре при давлении водорода около 20 атм. и после небольшого индукционного периода [62]. Нами были

исследованы сплавы с постоянным содержанием вольфрама - 12 ат.%, а также сплавы состава $Ti_{0.1}Ta_{0.8}W_{0.1}$ и $Ti_{0.1}Ta_{0.7}W_{0.2}$. По данным РФА при содержании тантала менее 45 ат.% абсорбция водорода приводит к образованию ГЦТ гидридов со структурой гидроксида титана, а при содержании тантала более 65 ат.% - к ОЦК гидроксидам со структурой гидроксида тантала. Так же, как и в системе $Ti-Ta-H_2$, гидриды с ОЦТ решеткой разлагаются в одну стадию с восстановлением исходной металлической структуры. Гидриды с ГЦТ структурой близки к гидроксидами системы $Ti-W-H_2$. Они также разлагаются в две стадии по близкой к выше приведенной схеме.

Сплавы системы цирконий-тантал с содержанием тантала от 90 до 50 ат.% гидрируются при комнатной температуре, а остальные при 573-623К. Синтезировать гидриды с широкой областью гомогенности в этой системе не удалось. Сплавы из циркониевого угла образуют гидриды с ГЦТ решеткой, аналогичной гидриду циркония, а сплавы из танталового угла - гидриды на основе гидроксида тантала с ОЦТ решеткой. Двухфазные сплавы при абсорбции водорода, соответственно, образуют две гидридные фазы, с ГЦТ и ОЦТ решеткой.

Диаграммы состояния систем цирконий-скандий и гафний-скандий характеризуются наличием непрерывного ряда твердых растворов. По характеру взаимодействия с водородом сплавы цирконий-скандий можно разделить на две группы [55]. Первая группа - сплавы, содержащие до 50 ат.% циркония, реагируют с водородом при комнатной температуре при давлении 5-15 атм. Сплавы, содержащие более 50 ат.% циркония, реагируют с водородом при 523-573 К, практически, без индукционного периода. Точно также, при 523-573 К и давлении 5-15 атм. реагируют с водородом сплавы из системы гафний-скандий [68]. Микроскопические исследования показали, что и в этом случае реакция с водородом начинается по границам зерен сплава, вдоль которых водород проникает в глубь образца. Дальнейшее гидрирование связано с образованием зерен гидридной фазы в объеме сплава, что приводит к его полному разрушению.

Синтезированные гидриды не разлагаются при нагревании до 1073 К, что согласуется с высокой термостойкостью, характерной для бинарных гидридов скандия, циркония и гафния.

Все гидриды, образующиеся в системе $Zr-Sc-H_2$, кроме $Zr_{0.9}Sc_{0.1}H_2$, кристаллизуются в гранцентрированной кубической решетке. Гидрид $Zr_{0.9}Sc_{0.1}H_2$, как и гидрид циркония с максимальным содержанием водорода, кристаллизуется в

тетрагональной сингонии. Следует отметить, что область существования ГЦТ фазы в системе Hf-Sc-H₂ значительно шире, чем в случае циркония, и составляет 30 ат.%.

Зависимость рентгеновской плотности (ρ) и N_H от состава гидридов в системах Ti-Ta-H₂, Ti-W-H₂ и Ti-Ta-W-H₂ представлена на рис.13-15. Как видно из этих данных, при сохранении высокой плотности водорода в единице объема возможно повысить плотность самого материала в 1.5-2 раза. Учитывая приведенные выше данные о том, что реакция изученных сплавов с водородом протекает в значительно более мягких условиях, чем для индивидуальных металлов, можно сделать вывод о перспективности использования многокомпонентных гидридов в качестве материалов для защиты от нейтронного излучения.

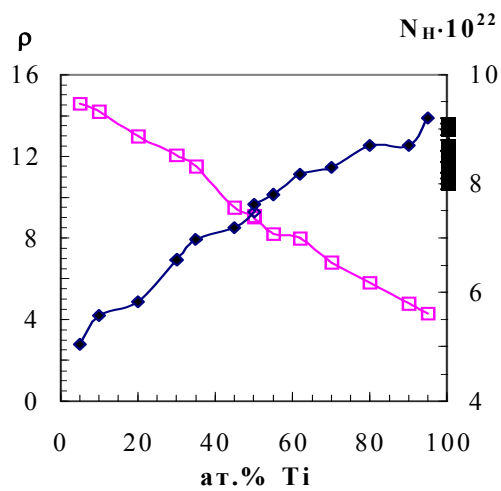


Рис.13. Значения N_H (") и $\rho_{\text{рентг.}}$ (') в гидридах сплавов Ti-Ta.

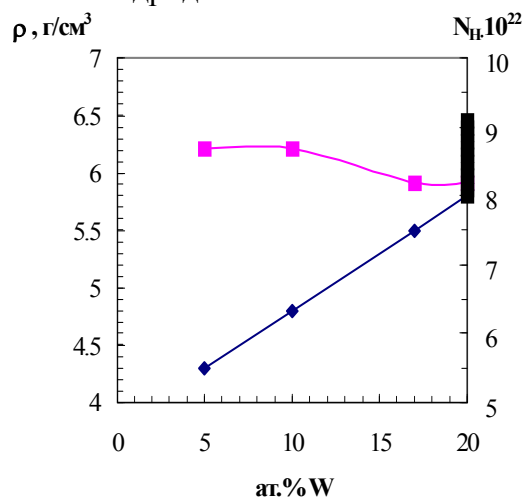


Рис.14. Значения N_H (!) и $\rho_{\text{рентг.}}$ (") в гидридах сплавов Ti-W.

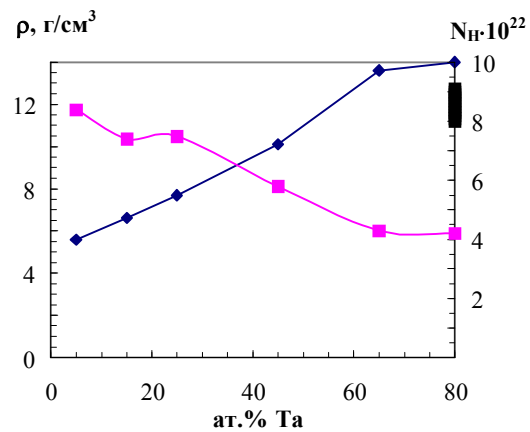


Рис.15. Значения N_H (!) и $\rho_{\text{рентг.}}$ (") в гидридах сплавов Ti-Ta-W(12 ат.%).

2.3. Взаимодействие с водородом сплавов на основе TiFe.

ИМС TiFe является одним из наиболее дешевых соединений, пригодных для использования в низкотемпературных системах аккумулирования водорода. Однако его эксплуатационные характеристики имеют ряд недостатков, к которым, прежде всего, следует отнести жесткие параметры активации и сильную чувствительность к чистоте используемого водорода. На их устранение и были, большей частью, направлены наши усилия.

Характер протекания реакций гидрирования сплавов на основе TiFe в значительной мере определяется "предысторией образца". Так, при исследовании сплавов с содержанием титана от 45 до 67 ат.%, подвергнутых гомогенизирующему отжигу при 1073 К в течение 1440 ч и, затем, при 1173 К в течение 240 ч. было найдено, что сплавы с содержанием титана 50-52 ат.% находятся внутри области гомогенности для состава TiFe, сплавы с содержанием титана 54-67 ат.% - в области Ti-TiFe, сплавы с содержанием титана 45-49 ат.% - в области TiFe-TiFe₂ [41, 72]. Из характера изотерм десорбции водорода (рис.16), видно, что с увеличением содержания титана в границах гомогенности TiFe равновесное давление в областях α - β -H₂ и β - γ -H₂ уменьшается. Для двухфазных сплавов оно постоянно в пределах погрешности эксперимента. Эти данные подтверждаются и результатами работы Рейлли и Висвола^b. Соответственно, как видно из рис.17, значения энтальпии реакции α -TiFeH_{0.05} \leftrightarrow β -TiFeH_{1.0} возрастают с увеличением содержания титана. Это объясняется упрочнением связи и увеличением размеров пустот. Следует также отметить, что сплавы из двухфазной области активируются значительно легче, чем из однофазной.

Неравновесность сплавов (отжиг 720 ч при 1073 К) сразу же приводит к трудно воспроизводимым результатам. Значения давления водорода в области плато в этом случае зависят от состава сплава в гораздо более широком интервале концентраций компонентов.

^b J.J.Reilly, R.H.Wiswall. Inorg. Chem., 1974, v.13, p.218.

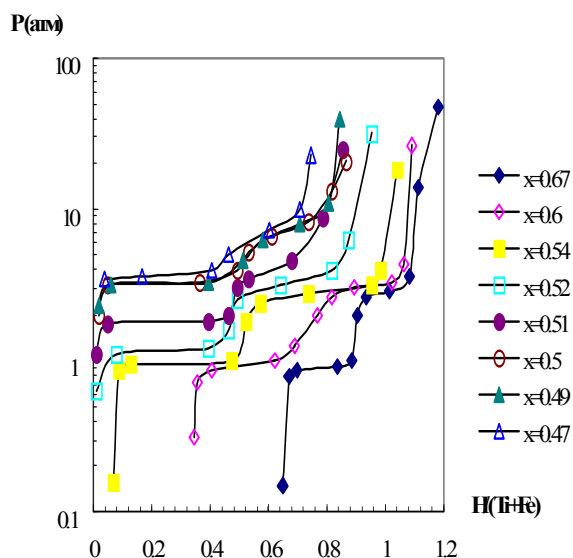


Рис. 16. Изотермы десорбции в системах $Ti_xFe_{1-x}-H_2$ при 295 К

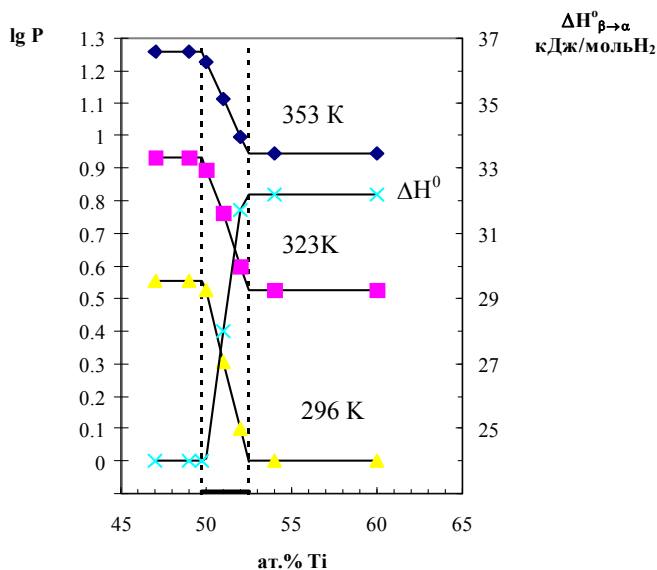


Рис. 17. Зависимость равновесного давления в области α - β - H_2 и $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$ от состава сплава

Анализ рентгеноэмиссионных спектров [77] моно- и дигидридной фаз $TiFeH$ и $TiFeH_{1.8}$ (рис.18) указывает на то, что в образовании химической связи с водородом участвуют как p -электроны титана, так и p -электроны железа.

Можно было ожидать значительного влияния на свойства системы $TiFe-H_2$ эффекта легирования, например, при введении в систему церия, марганца, ванадия, циркония, алюминия.

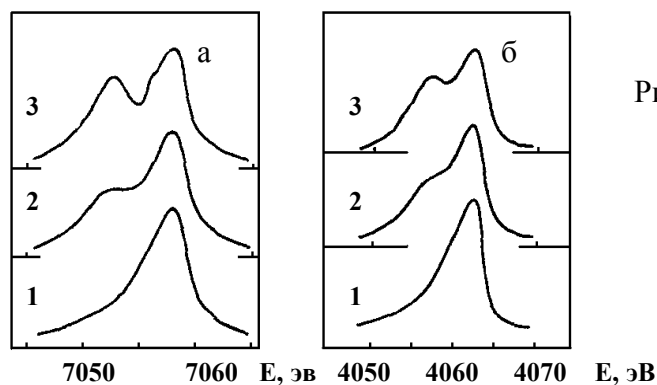


Рис.18. $FeK_{\beta 5}$ (а) и $TiK_{\beta 5}$ (б) эмиссионные спектры $TiFe$ (1), β - $TiFeH$ (2) и γ - $TiFeH_{1.9}$ (3)

Действительно, легирование TiFe 1 ат.% церия показало [40], что достаточно провести один цикл "абсорбция-десорбция" для полной активации сплава. При введении 5-10 ат.% церия сплавы реагируют с водородом без активации при комнатной температуре с небольшим (2-5 мин.) индукционным периодом. Аналогичный эффект наблюдается и при чисто механическом введении в образец TiFe ИМС LaNi₅ [20]. В обоих случаях термодинамические характеристики (табл.5) и водородная емкость системы TiFe-H₂ практически не меняются. Каталитический эффект этих веществ обусловлен, по-видимому, разными факторами. Если в случае церия это, в первую очередь, связано с уменьшением размера зерен TiFe и образованием поверхности раздела фаз TiFe и церия, затрудняющих образование плотного слоя тройных оксидов титана и железа, то в случае LaNi₅ каталитический эффект видимо, связан с тем, что LaNi₅H_x является донором атомарного водорода.

Из результатов, полученных при исследовании влияния легирующих добавок, следует выделить сплавы с ванадием [80, 86, А.С.-3].

На рис.19. представлены изотермы десорбции водорода псевдобинарным ИМС Ti_{0.96}Fe_{0.94}V_{0.1}. Из рис.19 видно, что на изотермах десорбции отсутствуют четко выраженные области $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \gamma$ переходов. Калориметрические исследования (рис.20) показали, что дифференциальная мольная энтальпия десорбции водорода в области Н/М от 0.4 до 1.5 постоянна в пределах ошибки эксперимента [53]. По-видимому, ванадий, статистически замещающий титан и железо в решетке ИМС, нивелирует разницу в энтальпиях образования моно- и дигирида. Окончательное представление о фазовой диаграмме в системе Ti_{0.96}Fe_{0.94}V_{0.1}-H₂ дало рентгенографическое исследование гидридов двух составов Ti_{0.96}Fe_{0.94}V_{0.1}H_{0.9} и Ti_{0.96}Fe_{0.94}V_{0.1}H_{1.8} проведенное *in situ* в атмосфере водорода [84]. Было показано, что и в этом случае, как и в системе TiFe-H₂, происходит образование двух гидридных фаз с параметрами элементарной ячейки $a=2.998(3)$, $b=4.591(9)$, $c=4.419(8)$ Е и $a=4.707(10)$, $b=2.853(13)$, $c=4.707(10)$ Е, $\gamma=97.12(21)^\circ$, соответственно. Исследование образцов Ti_{0.96}Fe_{0.94}V_{0.1}, полученных во Всероссийском Институте Легких Сплавов в условиях опытного производства, показало (табл.13, рис.21), что они, как и лабораторные образцы, имеют высокую водородную емкость и устойчивость к примесям, содержащимся в водороде [73]. Их взаимодействие с водородом протекает сразу без дополнительной активации и даже небольшие отклонения от стехиометрии и

отсутствие гомогенизирующего отжига незначительно влияют на характер этого взаимодействия.

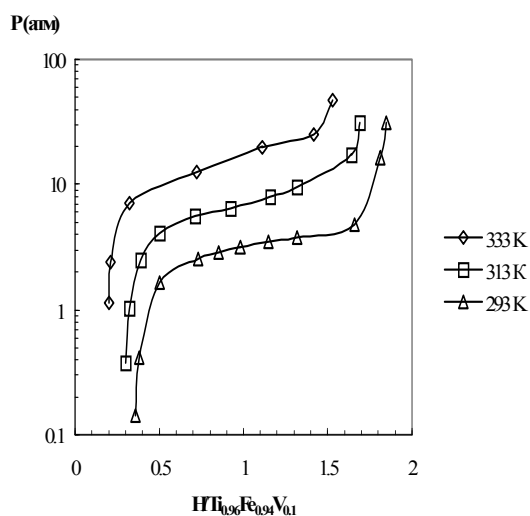


Рис. 19 Изотермы десорбции водорода в системе $Ti_{0.96}Fe_{0.94}V_{0.1}-H_2$

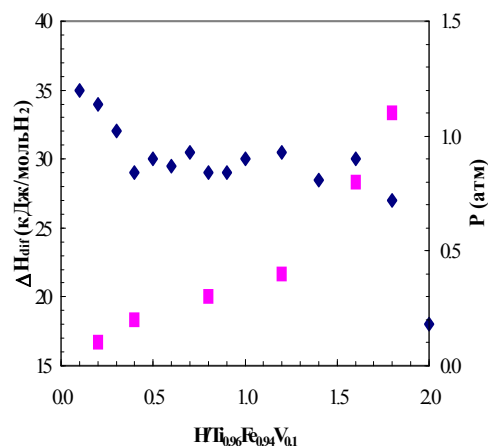


Рис. 20. Зависимости равновесного давления и дифференциальной мольной энтальпии десорбции водорода от его содержания в соединении $Ti_{0.96}Fe_{0.94}V_{0.1}$ при 303 К.

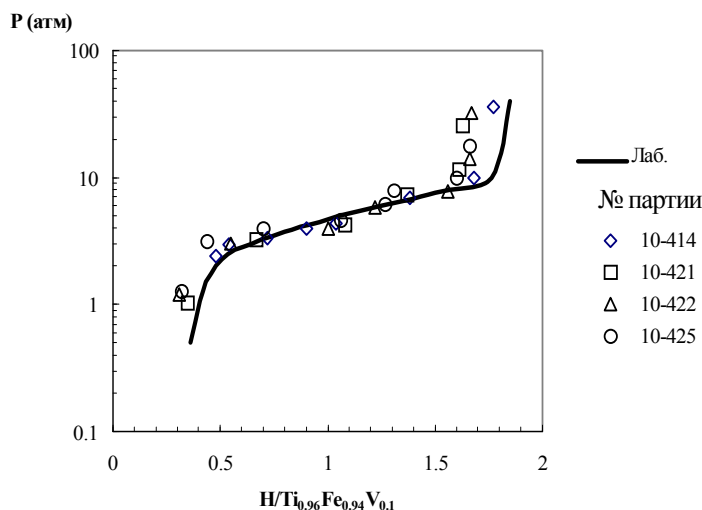


Рис.21. Изотермы десорбции водорода опытными сплавами ТВЖ-2 при 303 К

2.4. Гидриды со структурой фаз Лавеса.

ИМС со структурой фаз Лавеса - одна из самых распространенных групп соединений, образуемых металлами. Поэтому исследованию взаимодействия с водородом этого класса ИМС посвящено большое число работ и было показано, что на их основе возможна разработка как низкотемпературных, так и высокотемпературных

сплавов-абсорбентов водорода (см.^с). В табл.2 приведены составы синтезированных нами гидридов на основе бинарных и псевдобинарных ИМС [14, 15, 18, 26, 61].

Все синтезированные гидриды охарактеризованы рентгенографически, для них, исследован процесс десорбции водорода и ряд физико-химических свойств. На примере $ZrCr_2$, $TiCr_2$ и $ZrVNi$ было установлено, что ИМС с кубической структурой (λ_2) поглощают большее количество водорода, чем ИМС с гексагональной (λ_1) структурой, что в соответствии с литературными данными объясняется различным соотношением пустот, пригодных для размещения водорода. Рентгеноспектральные исследования ZrV_2 , $ZrVCu$, $ZrVCo$, $ZrVCr$, $ZrVFe$, $ZrVNi$, $ZrV_{0.5}Ni_{1.5}$ и их гидридов (рис.22) показали существенные изменения параметров эмиссионных полос циркония и ванадия при абсорбции водорода [38]. Анализ рентгеновского эмиссионного L_{β_5} -спектра циркония в образцах ИМС и соответствующих гидридах свидетельствует о том, что в образовании связи участвуют $4d$ и $5s$ электроны циркония. В гидридах фаз Лавеса с участием V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu основной вклад в образование связи М-Н дают p -электроны атома металла и в меньшей степени его d -электроны, о чем свидетельствуют очень значительные изменения параметров L-полосы в гидридах по сравнению с исходными ИМС.

Таблица 2. Гидриды со структурой фаз Лавеса

Гидрид	Структурный тип	Параметры ячейки, Å	
		а	с
$ZrV_2H_{4.8}$	λ_2	7.964(2)	
$ZrCr_2H_{4.1}$	λ_2	7.706(2)	
$ZrCr_2H_{3.1}$	λ_1	5.332(1)	8.715(2)
β - $ZrMo_2H_{1.3}$	λ_2	7.868(3)	
γ - $ZrMo_2H_{2.3}$	λ_2	7.967(2)	
δ - $ZrMo_2H_{2.8}$	λ_2	8.055(2)	
$ZrVAlH_{2.3}$	λ_1	5.439(2)	8.868(31)
$ZrV_{1.5}Al_{0.5}H_{3.5}$	λ_1	5.478(2)	8.962(1)
$ZrVFeH_{4.5}$	λ_1	5.477(2)	8.927(2)
$ZrVCoH_{4.5}$	λ_1	5.414(1)	8.844(2)
$ZrVNiH_{3.9}$	λ_2	7.543(2)	
$ZrVNiH_{2.9}$	λ_1	5.396(1)	8.806(2)

^с D.Shaltiel, I.Jacob, D.Davidov. J.Less-Common Metals, 1977, v.53, p.117.
D.Shaltiel. J.Less-Common Metals, 1980, v.73, p.329.

ZrV _{0.5} Ni _{1.5} H _{3.0}	λ_2	7.372(3)	
ZrVCuH _{4.2}	λ_1	5.478(2)	8.931(1)
ZrVNbH _{5.7}	λ_1	5.727(1)	9.263(2)
ZrMoCrH _{3.0}	λ_1	5.424(1)	8.974(3)
ZrMo _{0.5} Co _{1.5} H _{0.2}	λ_1	5.045(1)	8.278(1)
ZrV _{1.5} Mo _{0.5} H _{5.0}	λ_1	5.486(1)	8.941(3)
ZrV _{1.5} Mo _{0.5} H _{5.5}	λ_2	7.786(2)	
Zr _{0.4} Ta _{0.6} Cr ₂ H _{1.5}	λ_1	4.949(1)	8.134(3)
Zr _{0.8} Ta _{0.2} Cr ₂ H _{3.6}	λ_1	5.420(1)	8.884(3)
Zr _{0.9} Ta _{0.1} Cr ₂ H _{4.1}	λ_1	5.422(2)	8.901(3)
Ti _{0.6} Ta _{0.4} Cr ₂ H _{1.7}	λ_1	4.931(1)	8.104(2)
Ti _{0.8} Ta _{0.2} Cr ₂ H _{2.3}	λ_1	4.950(2)	8.101(3)

Характер абсорбции водорода ИМС TiCr₂ и ZrMo₂ при комнатной температуре позволил предположить, что в системе ZrMo₂-H₂, также как и для системы TiCr₂-H₂, возможно образование гидридной фазы с низкой критической температурой, которая может быть повышена путем замещения молибдена другими металлами [15, 18, 46]. Действительно, как видно из рис.23 в системе ZrMo₂-H₂ при низких температурах существует β -фаза, по составу близкая к моногидриду, γ -гидрид (H/ИМС ~2.3) с ярко выраженной областью плато, и δ -фаза, по составу близкая к тригидриду. Замещение части молибдена хромом, железом и ванадием (рис.24-26) позволило повысить критическую температуру и получить богатые водородом гидридные фазы. Необходимо отметить, что если введение хрома и ванадия не изменяет существенно область моногидрида, то в системе ZrMoFe-H₂ обнаружено существование только одной гидридной фазы состава ZrMoFeH₃. Термодинамические характеристики взаимодействия с водородом этого ряда соединений приведены в табл.3.

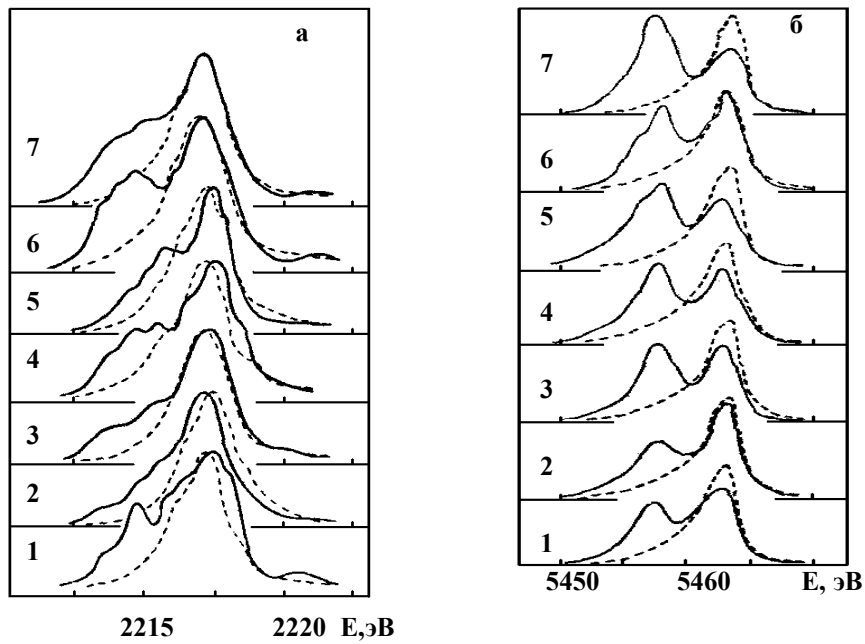


Рис. 22. $ZrL_{\beta 2.15}$ (а) и $VL_{\beta 5}$ (б) эмиссионные спектры в гидридах (сплошная линия) и исходных ИМС (пунктирная линия): 1 - $ZrVCuH_{2.8}$, 2 - $ZrV_{0.5}Ni_{1.5}H_{2.9}$, 3 - $ZrVNiH_{3.7}$, 4 - $ZrVCoH_{3.7}$, 5 - $ZrVFeH_{3.7}$, 6 - $ZrVCrH_{2.9}$, 7 - $ZrV_2H_{4.2}$.

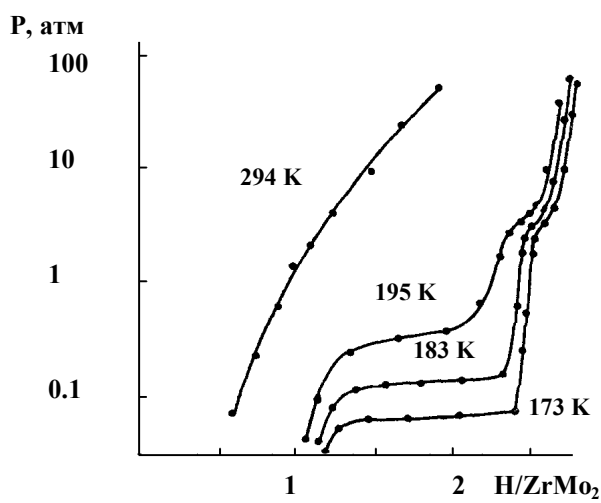


Рис.23. Изотермы десорбции водорода в системе $ZrMo_2-H_2$

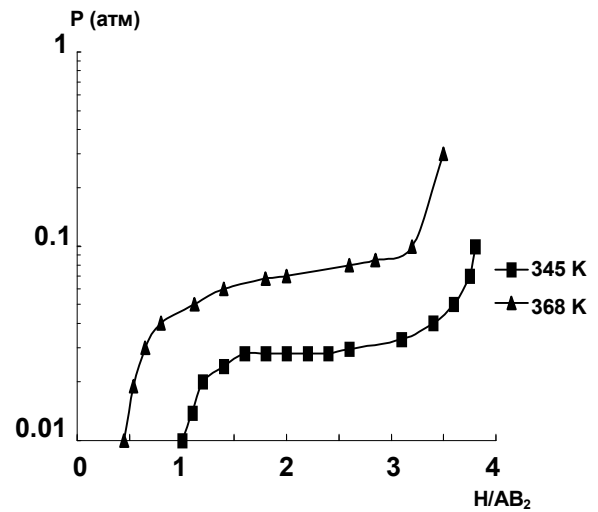


Рис.24. Изотермы десорбции водорода в системе $ZrMo_{0.5}V_{1.5}-H_2$

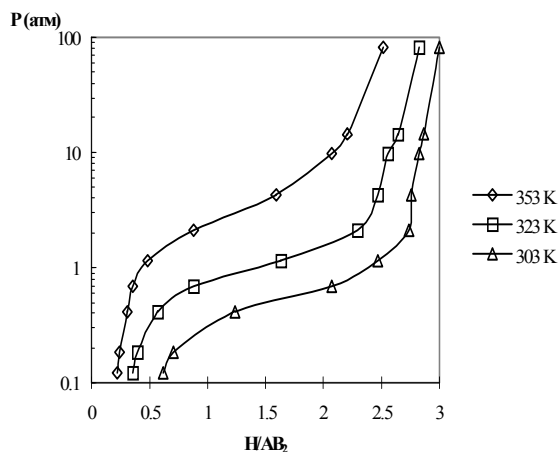


Рис.25. Изотермы десорбции в системе $ZrMoFe-H_2$

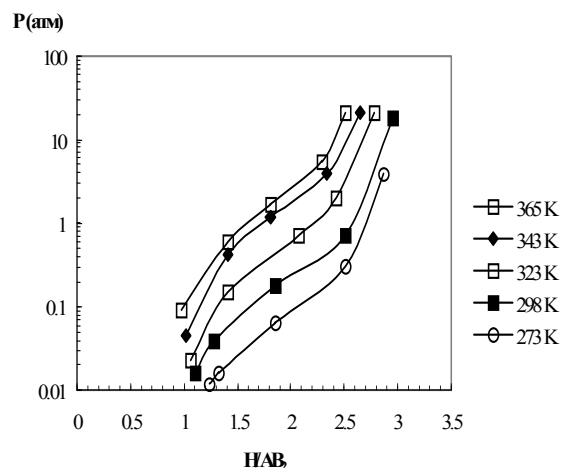


Рис.26. Изотермы десорбции в системе $ZrMoCr-H_2$

Исследование взаимодействия водорода с еще одним базовым ИМС, используемым при разработке сплавов-абсорбентов водорода, $TiMn_2$ (рис.27) позволило выявить следующие особенности [78, 87]. Заметная растворимость водорода в этом соединении начинается при давлении около 50 атм., а образование гидроксида становится возможным лишь при давлении водорода более 700 атм. Увеличение количества циклов "абсорбция-десорбция" сказывается не только на значении давления абсорбции в области плато, но и значительно изменяет эту величину на изотерме десорбции. Как видно из рис.27 петля гистерезиса уменьшается как бы с двух сторон, однако даже после этого величина гистерезиса, установленная в системе $TiMn_2-H_2$, является уникально большой.

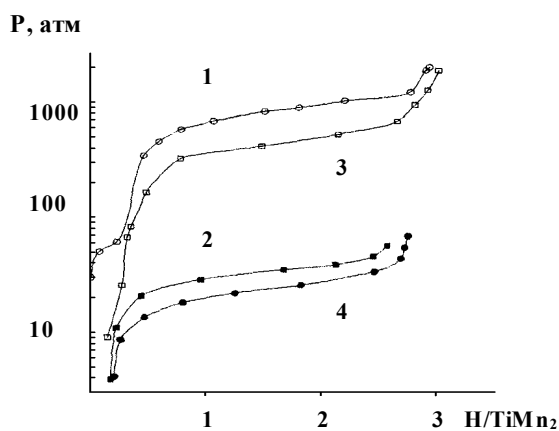


Рис.27. Изотермы десорбции с системе $TiMn_2-H_2$ при 293 К:
 1 - абсорбция 1 цикл;
 2 - десорбция 1 цикл;
 3 - абсорбция 2-3 цикл;
 4 - десорбция 2-3 цикл.

Таблица 3. Термодинамические характеристики систем $ZrMo_{2-x}T_x-H_2$

ИМС	Переход	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/К·моль H_2
ZrMo ₂	$\beta \rightarrow \gamma$	22.2 ± 2	102.3 ± 10
ZrMoCr	$\beta \rightarrow \gamma$	28.0 ± 1	88.0 ± 2
ZrMoFe	$\alpha \rightarrow \beta$	30.1 ± 2	92.4 ± 6
ZrMo _{1.5} V _{0.5}	$\beta \rightarrow \gamma$	35.3 ± 1	100.9 ± 3

Проведенное нами нейтронографическое исследование псевдобинарного ИМС состава $TiFe_{1.16}V_{0.84}$ показало [74], что оно кристаллизуется в структурном типе $MgZn_2$, и, таким образом, γ -область в системе титан-ванадий-железо (рис.2), это область твердого раствора на основе $TiFe_2$, в котором железо частично замещается ванадием. В структуре $TiFe_{1.16}V_{0.84}$ атомы титана занимают только позиции 4(f). Особенность структуры заключается в неравномерности распределения атомов железа и ванадия между позициями 2(a) и 6(h). В позиции 2(a) они располагаются в соотношении $V:Fe=0.62:0.38$, а в позиции 6(h) в соотношении $V:Fe=0.35:0.65$ (рис.28). В гидриде $TiFe_{1.16}V_{0.84}D_{1.9}$ водородом из четырех видов пустот $Ti(Fe,V)_2$ заполняются две, а именно пустоты 6(h) и 24(l). Анализ особенностей строения гидрида указывает на то, что наиболее близкими в структурном отношении к $TiFe_{1.16}V_{0.84}D_{1.9}$ являются гидриды $ZrMoFeD_{2.6}$ и $ZrVNbD_{5.4}$. Образование гидрида $TiFe_{1.16}V_{0.84}D_{1.8}$ сопровождается увеличением межатомных расстояний M-H в среднем на 3-5%.

Анализ мессбауэровского спектра гидрида позволяет предположить, что по аналогии с гидридами $ZrVMH_x$, увеличение квадрупольного расщепления и уменьшение электронной плотности на ядрах железа обусловлено образованием связи железо-водород с преимущественным участием $3d$ -электронов железа.

Вся совокупность полученных научных результатов позволила нам разработать ряд сплавов со структурой фаз Лавеса, перспективных для использования в качестве материалов для металлгидридных технологий (табл.13). Следует подчеркнуть, что при высокой водородоемкости - около 2.0 масс.% H_2 , эти сплавы по сравнению со сплавами типа $MmNi_5$ имеют существенно меньшую стоимость [6, 99].

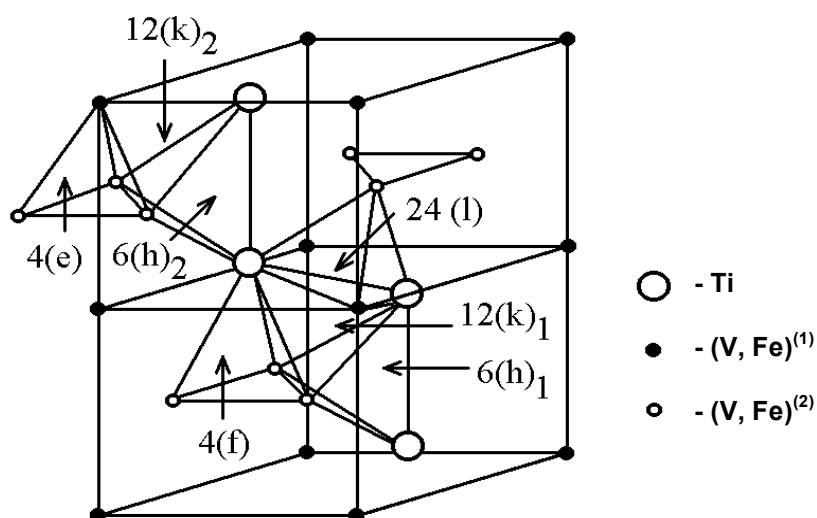


Рис. 28. Структура $\text{TiFe}_{1.16}\text{V}_{0.84}$

3. КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ИМС.

К началу настоящей работы кинетика реакций водорода с ИМС практически не была изучена. В связи с этим исследования в этом направлении шли во многом параллельно в различных исследовательских группах. Необходимо также отметить, что получение корректных экспериментальных данных было связано с решением целого ряда методических проблем, учитывающих специфику реакции абсорбции водорода.

Результаты кинетических исследований, полученные на основе волюмометрических измерений и изучения тепловыделения методом калориметрии, представлены в табл.4.

Таблица 4. Кинетические параметры реакций гидрирования различных ИМС [42-44, 65, 81].

Соединение	Темп. интервал, К	Степень превращения	E_a , кДж/моль
$\text{VH}_{0.8}$	223 - 268	< 0.6	18 ± 2
LaNi_5	133 - 213	< 0.45	15.1 ± 0.2
	298 - 333	< 0.7	4.7 ± 0.9 ($\Delta P = 0.9 \text{ МПа}$) 30.0 ± 0.4 ($\Delta P = 0.18 \text{ МПа}$)
$\text{LaNi}_{4.9}$	203 - 233	< 0.65	22.3 ± 1.9

		> 0.65	33 ± 5
LaNi _{5.06}	203 - 233	< 0.6 > 0.7	27.8 ± 1.8 26.0 ± 3.7
LaNi _{5.18}	203 - 233	< 0.6 > 0.7	20.2 ± 1.6 21.0 ± 2.6
LaNi ₅ + 20% ПТФЭ	298 - 333	< 0.6	5 ± 1 (ΔP = 0.9 МПа) 30 ± 6
LaNi ₅ + 20% ЭПС	298 - 333	< 0.9	17 ± 6 (~ p ^{1/2})
SmCo ₅	193 - 273	< 0.8 > 0.8	26.2 ± 1.8 15.9 ± 1.5
Ti _{0.96} Fe _{0.94} V _{0.1}	273 - 315	< 0.5	29 ± 4 (ΔP = 14.3 МПа) 35 ± 6 (ΔP = 10.1 МПа)

Из полученных данных следует, что механизм взаимодействия моногидрида ванадия с водородом, как и для многих других гидридообразующих металлов, определяется процессами, происходящими на его поверхности. На первом этапе скорость реакции с водородом VN_{0.8} лимитируется, в зависимости от величины давления, скоростью адсорбции или диссоциации водорода, а на втором - скоростью его диффузии в объеме вещества. Механизм взаимодействия водорода с активированными порошками ИМС принципиально другой. Суммируя полученные данные для ИМС РЗМ и титана, можно сказать, что на первом этапе скорость абсорбции водорода для них лимитируется скоростью зародышеобразования зерен гидрида. При небольших значениях давления, или небольшой величине ΔP, показывающей разность между равновесным давлением и давлением водорода в реакторе, образование зародышей происходит на поверхности частиц α-фазы и на границе раздела фаз, а при больших давлениях - в объеме. Необходимо также отметить, что, начиная с определенного значения, скорость реакции уже не зависит от давления. Для ИМС существует нижний порог температур [31, 46, 65], при которых взаимодействие с водородом прекращается. Так, например, для LaNi₅ это 123 К, а для SmCo₅ - это 153 К. На втором этапе (α > 0.5-0.6) скорость реакции лимитируется диффузией атомов водорода к границе раздела фаз и может быть описана уравнениями Дюнвальда-Вагнера или Гистлинга-Броунштейна. Эти выводы находятся в согласии с

результатами исследований, проведенных Минцем и др.^d Как следует из полученных результатов, в пределах области гомогенности ИМС LaNi₅, т.е. при переходе от LaNi_{4.9} к LaNi_{5.18}, механизм реакции не меняется, а скорость реакции на I этапе выше для LaNi_{4.9}. В то же время, по-видимому, благодаря увеличению количества кластеров никеля, кажущаяся энергия активации реакции меньше для LaNi_{5.18}

Для композиционных материалов с небольшим количеством связующего и высокой пористостью механизм реакции не претерпевает существенных изменений. Можно лишь отметить, что например, для материала LaNi₅+20%ПТФЭ на втором этапе скорость реакции, особенно при повышении давления, начинает зависеть от скорости диффузии водорода в объеме композиционного материала. В то же время, для композиционных материалов с невысокой пористостью, например с эпоксидной смолой, скорость реакции с водородом практически на всех ее этапах пропорциональна $P^{1/2}$ и определяется диффузией водорода в объеме материала.

Результаты кинетических исследований, в совокупности с термодинамическими данными, легли в основу разработки перспективных сплавов на основе MmNi₅ для систем аккумуляции водорода и МН-электродов в ХИТ.

4. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ИМС-H₂.

Развитие химии гидридов ИМС тесно связано с изучением количественных закономерностей взаимодействия металлических матриц с водородом.

Таблица 5. Энтальпии реакции взаимодействия в системе М-H₂ [25, 53, 56, 63, 75, 76, 85, 89, 90, 95, 104]

М	Интервал Н/М	Т, К	\Delta H , кДж/мольH ₂
Ta	0-0.8	312	70.2 ± 0.9 (интегр.)
Ta _{0.5} Ti _{0.5}	0-1.6	300	98.4 ± 1.8 (интегр.)
Ta _{0.4} Ti _{0.5}	0-1.7	385	107.4 ± 0.7 (интегр.)
	0-1.0	385	103.6 ± 1.0 (α→β)
	1-1.4	385	82.4 ± 1.3 (β→γ)
Ti _{0.2} V _{0.8}	0.7-0.9	573	85.5 ± 1.4 (β→α)
	1-1.8	383	57.5 ± 0.7 (γ→β)
TiFe	0.2-1.0	298	25.0 ± 0.9 (β→α)
	1.2-1.7	298	31.4 ± 0.7 (γ→β)
TiFe+4.5мол%LaNi ₅	1.0-1.4	298	25.2 ± 1.4 (β→α)
	1.5-1.8	298	33.3 ± 1.2 (γ→β)

^d М.Н.Минц. J.Alloys and Compounds, 1991, v.176, p.77.

Ti _{0.96} Fe _{0.94} V _{0.1}	0.4-1.5	303	29.8 ± 0.2
ZrCrFe	0.5-1.5	320-497	35.6 ± 0.4 -34.0 ± 1.0 (β→α)
	1.5-2.8	320-497	42.7 ± 0.9 -41.1 ± 0.5 (γ→β)
	0.2-0.8	533	21.4 ± 1.2
	0.8-1.4	533	31.1 ± 0.9
	0.2-1.2	563	18.4 ± 0.6
ZrCrFe _{1.2}	0.4-2.3	315	36.6 ± 0.5
Zr _{0.8} Ti _{0.2} CrFe	0.6-2.2	318-461	30.7 ± 0.3 -31.1 ± 0.7
	0.4-1.9	488-584	20.6 ± 0.6 → 9.7 ± 0.4
Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.5} V _{0.25} Cr _{0.1} Fe _{0.05} Co _{0.05} Ni _{0.05}	0.5-2.5	306	22.4 ± 0.2
	0.5-2.6	306	28.7 ± 0.2 (D ₂)
Ti _{0.98} Zr _{0.02} Mn _{1.5} V _{0.43} Cr _{0.05} Fe _{0.09}	0.6-0.2	306	22.8 ± 0.2
ErNi	0-3.0	305	93.0 ± 1.0 (интегр.)
	0-1.0		99.1 ± 0.7
	1.0-3.0		90.6 ± 0.7
CeMg ₂	0-6.0	313	101.9 ± 2.3 (интегр.)
Ce ₃ Al	0-8.2	303	111.8 ± 1.8 (интегр.)
LaNi ₅	0.5-5.0	313	29.7 ± 0.7
LaNi _{3.92} Al _{0.98}	0.2-1.4	319-407	49.2 ± 0.9 → 46.5 ± 0.3 (α→β)
	1.3-3.6	319-407	41.8 ± 0.4 -40.9 ± 0.3 (β→γ)
	0.8-2.3	523-605	42.3 ± 0.7 → 37.9 ± 0.6
LaNi ₃ Mn ₂	0.6-2.0	423-523	60.3 ± 0.3 (α→β)
	2.0-3.2	423-523	54.9 ± 0.3 → 63.8 ± 0.3 (γ→β)

Экспериментальное исследование термодинамики взаимодействия водорода со сплавами и ИМС с целью получения точных величин этого процесса необходимо для более полного понимания механизма реакции, прогнозирования свойств новых гидридных систем, последующего применения в расчетах параметров металлгидридных устройств, использующих принцип реакции "абсорбция-десорбция" водорода.

Термодинамические особенности реакции водорода с металлами, сплавами и ИМС были исследованы нами методом калориметрии, позволяющим в отличие от расчетов по P-C измерениям, более точно определять количество теплоты, выделяемое (поглощаемое) в процессе абсорбции (десорбции) водорода. Основные полученные термодинамические данные, несущие количественную информацию о процессе гидридообразования, представлены в табл.5.

Прежде всего необходимо отметить, что калориметрические измерения подтверждают один из выводов, следующих из результатов кинетического анализа - механизм реакции "абсорбция-десорбция" водорода для металлов и сплавов отличается

от такового для ИМС. Как следует из вида типичных калориметрических кривых тепловыделения, представленных на рис.29, как для ИМС РЗМ со структурой CaCu_5 , так и для ИМС титана и циркония со структурой фаз Лавеса и CsCl , реакция с водородом характеризуется максимальной начальной скоростью. В то же время для индивидуальных металлов и сплавов такие кривые имеют гораздо более сложный характер.

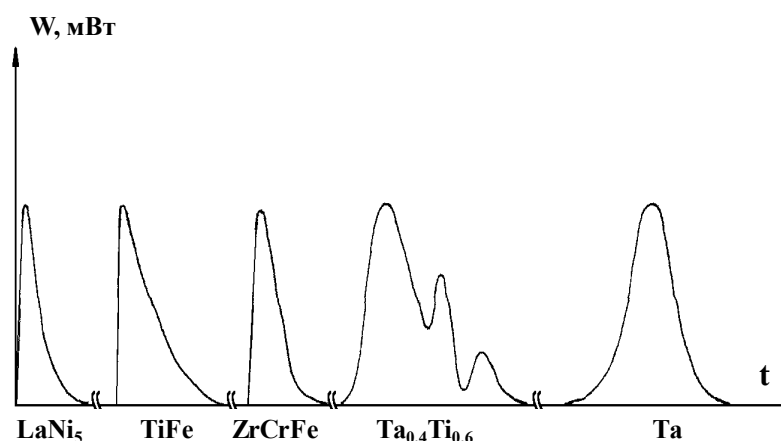


Рис.29. Различные типы калориметрических кривых тепловыделения.

Применение калориметрии позволило впервые установить факт образования промежуточных фаз гидридов в системах $\text{LaNi}_4\text{Al-H}_2$, ZrCrFe-H_2 , $\text{ZrCrFe}_{1.2}\text{-H}_2$, не выявленных при анализе изотерм давление-состав, и подтвердить для этого типа соединений зависимость энтальпии реакции гидрирования от температуры [89, 95, 104]. Однако, если установленная зависимость уменьшения величин энтальпии реакции с ростом температуры в системах ZrCrFe-H_2 , $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{CrFe-H}_2$, $\text{LaNi}_4\text{Al-H}_2$ закономерна, и представляет несомненный интерес для специалистов, работающих в области металлургической технологии, то обнаруженный в системе $\text{LaNi}_3\text{Mn}_2\text{-H}_2$ эффект увеличения значений энтальпии реакции в области плато с ростом температуры нуждается в дополнительном исследовании. На данном этапе можно лишь предположить, что в этом случае при разных температурах происходит заполнение различных тетраэдрических пустот. Нами впервые была исследована реакция "абсорбция-десорбция" водорода вблизи критической температуры. Достаточно подробно это удалось сделать на примере трех систем: ZrCrFe-H_2 , $\text{LaNi}_4\text{Al-H}_2$, $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{CrFe-H}_2$. Как видно из рис.30-31, переход в закритическую область не является просто расширением области раствора. При этих температурах образуется,

по-видимому, упорядоченный раствор водорода в металлической матрице, характеризующийся постоянными значениями ΔH_{dif} для определенной температуры. При этом абсолютные значения энтальпии растворения водорода с ростом температуры уменьшаются.

Результаты калориметрических измерений, представленные в табл.5, были использованы специалистами при расчете конструкций металлгидридных систем аккумулирования водорода и оценке возможных последствий при возникновении ситуации неконтролируемого роста температуры.

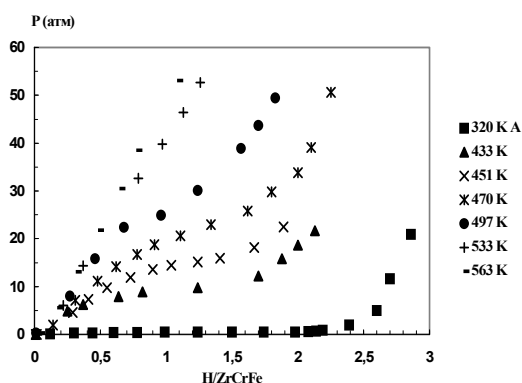


Рис.30. Изотермы десорбции в системе ZrCrFe-H₂

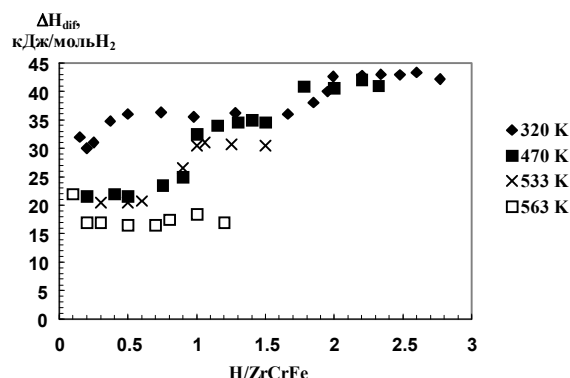
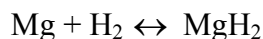


Рис.31. Дифференциальные энтальпии гидрирования в системе ZrCrFe-H₂

5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА СО СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ.

Среди материалов-абсорбентов водорода, гидрид магния занимает особое положение. Это обусловлено, как минимум двумя причинами: высоким содержанием водорода и возможностью проведения обратимого процесса:

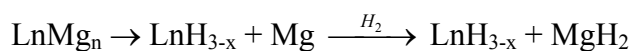


Однако, несмотря на высокое содержание водорода в гидриде магния, он не нашел широкого применения в качестве рабочего вещества в высокотемпературных системах аккумулирования водорода, так как скорость реакции магния с водородом даже при высоких температурах и давлениях очень мала и падает в ходе процесса гидрирования практически до нуля из-за образования на поверхности частиц магния плотного слоя его гидрида. Анализируя литературные данные, имеющиеся к тому

времени, мы предположили, что эта проблема может быть хотя бы частично решена при гидрировании многокомпонентных сплавов на основе магния.

С целью установления зависимости влияния состава и структуры сплавов на характер их взаимодействия с водородом нами выполнено комплексное физико-химическое исследование взаимодействия с водородом ИМС LnMg , LnMg_2 , LnMg_3 , $\text{Ln}_2\text{Mg}_{17}$, $\text{Ln}_5\text{Mg}_{41}$, LnMg_{12} (Ln -La, Ce, Pr, Nd, Er, Yb) и сплавов систем Mg-Ln, Mg-Ca-M (M-Al, Cu, Zn, Ni, Ce), Mg-La-Ce, Mg-Ln-Al (Ln - La, Ce, Mm, ферроцерий), Mg-Ln-Ni (Ln - Sc, Y, Ce, Mm) с использованием методов РФА, ДТА, оптической и электронной микроскопии, калориметрии.

Все ИМС из системы Ln-Mg при относительно невысоких температурах претерпевают распад в атмосфере водорода с образованием бинарных гидридов (табл.8). В общем виде реакцию взаимодействия водорода с ИМС магния и РЗМ можно записать следующим образом [17, 24]:



По данным послойного РФА и металлографии на первом этапе реакция протекает на небольшой глубине образца, распространяется по границам зерен, вдоль которых происходит выделение игольчатых кристаллов гидроксида лантана. На втором этапе, также по границам зерен, реакционная зона распространяется в глубь образца, происходит его растрескивание, расслаивание слоев и взаимодействие с водородом дисперсной фазы магния [30, 58].

Аналогично протекает реакция и для двухфазных сплавов из системы магний-РЗМ [48]. Отличие заключается лишь в том, что на начальном этапе реакция распространяется по включениям наиболее богатых лантанидом ИМС. В доэвтектических двухфазных сплавах гидрирование протекает в следующей последовательности:

ИМС \rightarrow дисперсные зерна Mg \rightarrow крупные зерна магния первой кристаллизации.

Естественно, что на последнем этапе реакции гидрирования скорость будет зависеть от морфологии и дисперсности магниевых зерен. Это побудило нас изучить процесс взаимодействия водорода с магниевыми зернами, существующими в твердых растворах РЗМ в магнии. Для этого была выбрана система магний-эрбий с содержанием эрбия 15 масс.%. По данным РФА и металлографии взаимодействие

между компонентами начинается при ~ 550 К по границам равноосных магниевых кристаллов размером 0.5-3 мкм и сопровождается образованием ди- и тригидрида эрбия. На следующей стадии завершается образование тригидрида эрбия и происходит взаимодействие дисперсных кристаллов магния с водородом. К морфологическим особенностям частиц порошка следует отнести размер фазовых составляющих, не превышающих 0.05×0.5 мкм, и большую величину внутренней межфазовой поверхности $\text{MgH}_2\text{-LnH}_3$ (от $10 \text{ м}^2/\text{г}$ для $2\text{LaH}_3 : 17\text{MgH}_2$ до $22 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\text{LaH}_3 : 3\text{MgH}_2$) по сравнению с относительно небольшой величиной внешней поверхности (около $2 \text{ м}^2/\text{г}$) [48]. Взаимодействие водорода с магниевыми сплавами, содержащими кальций, также приводит к их диспропорционированию с образованием гидридов магния, кальция и MgCaH_3 . Образующаяся после десорбции водорода композиция активно, хотя и со скоростью, меньшей чем для образцов с РЗМ, абсорбирует водород.

Совокупность полученных нами результатов позволяет сделать вывод, что гидриды кальция и РЗМ являются своеобразными катализаторами реакции гидрирования магния - донорами атомарного водорода [27, 32, 33, 35, 39]. Так например, магниевая составляющая в активированных образцах абсорбирует водород уже при комнатной температуре. Действительно, скорость реакции водорода с эквивалентными композициями магния с лантаном, церием, празеодимом и неодимом увеличивается в ряду $\text{PrH}_3 < \text{NdH}_3 < \text{LaH}_3 < \text{CeH}_3$, что находится в согласии с термической устойчивостью этих гидридов. В то же время скорость реакции образцов с кальцием ниже, чем для аналогичных сплавов с РЗМ, что также закономерно, так как гидрид кальция более устойчив в исследуемом интервале температур, чем тригидриды РЗМ. Также значительно ускоряет реакцию гидрирования магния и его сплавов и повышает выход гидрида магния механическая добавка LaNi_5 , который, как это было показано при исследовании титановых сплавов, является донором активной формы водорода. Аналогичный эффект наблюдается и при взаимодействии водорода с механической смесью магний-гидрид лантана [47, 50]. Образцы такой компактированной смеси уже после проведения одного цикла "абсорбция-десорбция" водорода ведут себя аналогично смесям, полученным при гидрировании сплавов. Таким образом еще одним очень важным фактором, влияющим на скорость реакции магния с водородом, является величина внутренней межфазовой поверхности магний-катализатор.

Результаты исследования кинетики взаимодействия водорода с образцами активированных (т.е. после нескольких циклов "абсорбция-десорбция" водорода) сплавов из системы магний-РЗМ представлены в табл.6.

Таблица 6. Кинетика взаимодействия активированных сплавов магния с водородом [1, 58, 60].

Состав сплава	Т, К	$E_a^{(1)}$, кДж/моль	$E_a^{(2)}$, кДж/моль
Mg-15%La	528-598	60.0±6	
La ₂ Mg ₁₇	523-568	57.0±5	35.0±4
LaMg ₃	523-613	63.0±6	30.0±3
Mg-15%Er	583-633	60.0±6	34.0±3
Mg ₁₇ Al ₁₂	380-470	56.0±6	
Mg _{0.9} La _{0.075} Al _{0.025}	380-489	62.0±6	
Mg _{0.85} La _{0.1} Al _{0.05}	295-374	36.0±4	

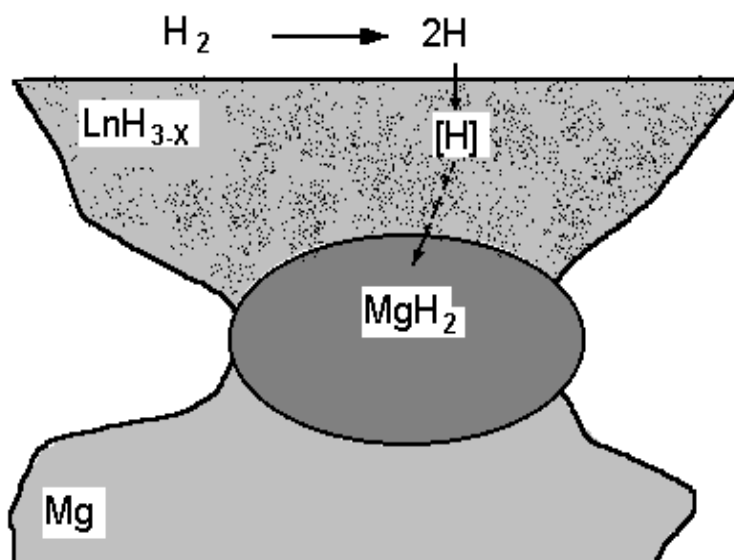
$$(1) -k_1 \tau = -\ln(1-\alpha); \quad k_1 = k_1^0 \Delta p e^{-E(1)/RT}$$

$$(2) -k_2 \tau = (1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}; \quad k_2 = k_2^0 (\Delta p)^{0.6} \cdot e^{-E(2)/RT}$$

Необходимо отметить, что вклад реакции $LaH_2 \rightarrow LaH_3$ в общее количество абсорбируемого водорода для сплава, содержащего 15% лантана, составляет 0.5%, для La₂Mg₁₇ - 1.8% и для LaMg₃ - 5%, что позволяет не учитывать его при расчете степени превращения. Как видно из приведенных данных, реакция водорода с образующимся при диспропорционировании магнием протекает в две стадии. На первой стадии ($\alpha = 0.3-0.7$) скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка, что позволяет трактовать лимитирующий процесс как случайное зародышеобразование на большом числе малых частиц. В то же время скорость гидрирования индивидуального магния лимитируется хемосорбцией молекулярного водорода на металлической поверхности. На первом этапе в исследованном интервале давлений и температур скорость реакции пропорциональна величине ΔP . В условиях, когда скорость реакции контролируется процессом зародышеобразования, линейность барической зависимости указывает на то, что формирование зародышей гидрида и их рост происходят из раствора водорода в металлическом магнии. На второй стадии ($\alpha = 0.6-0.95$), когда доступ водорода к непрореагировавшим зернам магния затрудняется, процесс переходит в диффузионный режим. Переход к диффузионному контролю связан, с одной стороны, с низкой подвижностью водорода в гидриде магния, с другой - перекрыванием внутренних пор

и микротрещин за счет объемного расширения фаз при образовании гидроида. О том, что определенный вклад в процесс диффузии вносится переносом молекулярного водорода, свидетельствует величина показателя степени в барической зависимости константы скорости в уравнении Гистлинга-Брунштейна.

Суммируя изложенные выше результаты, механизм гидрирования магния в присутствии гидроида лантанида можно представить следующей схемой:



Под действием градиента химического потенциала на внешней ($P_{\text{H}_2} = P_{\text{гидрирования}}$) и внутренней ($P_{\text{H}_2} = P_{\text{Mg}} \leftrightarrow P_{\text{MgH}_2}$ равн.) поверхности включения гидроида лантанида выполняют функцию насоса активного атомарного водорода к поверхности магния. При этом места контакта Mg/LnH_3 будут являться центрами зародышеобразования гидроида магния и скорость процесса будет определяться протяженностью межфазной поверхности. Предложенный механизм реакции можно распространить и для трехкомпонентных сплавов магния [2]. Как показали микроскопические исследования [45], в случае сплавов магний-РЗМ-алюминий, в первую очередь с водородом реагируют фазовые составляющие на основе соединений Ln-Al , затем происходит диспропорционирование LnMg_{12} и, в последнюю очередь, водород взаимодействует с магниевой составляющей сплава. Образующиеся при диспропорционировании ИМС типа $\text{LnAl}_{2,4}$ и LnAl_4 в меньшей степени выполняют роль активатора водорода, в большей - роль дисперсного наполнителя, препятствующего росту и агломерации магниевых зерен, формирующихся при десорбции водорода.

Важную роль в процессе активации магниевых сплавов играет и Mg_2Ni , одна из составляющих сплавов систем Mg-Ln-Ni [51]. Влияние никеля проявляется как в образовании дополнительных центров роста зародышей на межфазной границе Mg/ Mg_2NiH_4 , так и в появлении новых центров диссоциативной хемосорбции водорода на кластерах никеля (такие кластеры всегда образуются при взаимодействии с водородом ИМС никеля).

Анализ результатов изучения кинетики разложения гидрида магния в смеси с CaH_2 и LaH_3 в исследованных системах позволяет сделать вывод, что на начальном этапе скорость реакции лимитируется скоростью роста зародышей магния. Так же, как и в случае гидрирования, скорость десорбции водорода РЗМ-содержащими образцами больше, чем для образцов с кальцием.

Из полученных результатов вытекают рекомендации для материаловедческого подхода к сплавам магния как к высокотемпературным материалам для аккумулирования водорода. Во-первых, это введение компонентов, повышающих растворимость водорода в магниевой фазе и увеличивающих скорость его диффузии. Во-вторых - влияние на микроструктуру сплава для последующего более легкого доступа водорода к реагирующим частицам. С точки зрения оптимального значения количества запасаемого водорода, скорости и температуры реакции, существенным преимуществом по сравнению с другими исследованными сплавами являются эвтектические сплавы из системы Mg-Mm(Ce)-Ni (6-9%Mm, 19-20%Ni, Mg-остальное).

Суммарное влияние гидрида РЗМ и Mg_2Ni в условиях дисперсной эвтектической структуры дает возможность проводить абсорбцию водорода при 520-530 К (5.4-5.7 масс. % H_2) и его десорбцию с очень высокой скоростью при 610-620 К. При соблюдении таких условий эксплуатации при проведении нескольких десятков циклов "абсорбция-десорбция" водорода, скорость реакции и количество абсорбируемого водорода остаются неизменными (табл.13) [А.С.-8, 10-13, 17].

Неплохие результаты (более 30 циклов без заметного разрушения) показали и композиционные материалы, получаемые компактированием диспергированного магниевого сплава с 15-25% железа и 3-5% нитрида бора или окиси алюминия.

6. ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИМС, СОПРЯЖЕННЫЕ С АБСОРБЦИЕЙ ВОДОРОДА.

6.1. Диспропорционирование ИМС.

Реакция диспропорционирования ИМС (т.н. реакция гидрогенолиза), приводящая к их распаду, является термодинамически более предпочтительной, чем образование их гидридов. С одной стороны, это явление негативно сказывается на эксплуатационных характеристиках металлгидридных устройств, использующих принцип аккумуляирования водорода, но с другой, может быть использовано в порошковой металлургии, или для получения металлических катализаторов и материалов, аккумулирующих водород в более мягких условиях.

Своеобразие поведения ИМС при обработке водородом определяется сочетанием целого ряда факторов, прежде всего термодинамических, кинетических и структурных. В связи с этим, хотя и возможно говорить о предпочтительности того или иного направления реакции, точный их прогноз не всегда возможен. Фактический материал, полученный в настоящей работе при изучении реакций диспропорционирования, позволяет выделить некоторые общие закономерности их протекания, которые могут быть использованы для прогнозирования устойчивости новых соединений и определения оптимальных эксплуатационных характеристик изучаемых систем. В табл.7 представлены примеры ИМС и их гидридов и образуемые ими продукты в реакции диспропорционирования при различных P-T условиях. Как следует из полученных данных, на начало реакции диспропорционирования существенное влияние оказывает температура, а одним из факторов, определяющих направление реакции, является давление водорода. Кроме того, если абсорбция водорода протекает с высокой скоростью, реакцию диспропорционирования может вызывать саморазогрев образца. Необходимо также отметить, что в отличие от ИМС, претерпевающих распад в мягких условиях, их гидриды, если их удастся синтезировать, оказываются достаточно стабильными и диспропорционируют лишь при нагревании до 373-573 К. При этом для протекания реакции диспропорционирования необходима достаточно высокая концентрация водорода в металлической матрице.

Таблица 7. Влияние давления и температуры на реакцию диспропорционирования гидридов и ИМС [13, 19, 21, 23, 29, 36, 70, 72, 88, 92-94].

Соединение	Условия	Продукты	Условия	Продукты
------------	---------	----------	---------	----------

	P_{H2}, атм.	T, K	реакции	P, атм.	T, K	реакции
Ti ₃ Al	>10	673	TiH ₂ + TiAl ₃			
Ti ₂ Al, TiAl	1500	673-873	TiH ₂ + TiAl ₃			
Ti ₂ Ni	50 50	523 623	TiNiH _{1.4} + TiH ₂ TiH ₂ + TiNi ₃	Вакуум	>680	TiNi + TiH ₂
Ti ₂ Co	50	800	TiCoH _{1.4} + TiH ₂	Вакуум	773	TiCo + TiH ₂
TiFe	1000	400-600	TiH ₂ + Fe			
Ti ₄ FeH _{8.8} (ГЦК)	< 1 30 кбар*	600 900	TiH ₂ + TiFe TiH ₂ + Fe		950	β-Ti + TiFe
ZrNiH ₃	30 кбар*	1373	ZrH ₂ + ZrNi ₃			
Zr ₂ CoH ₅	30-35 кбар*	873	ZrH ₂ + ZrCoH ₃			
ZrCoH ₃	20-50 кбар*	1373	ZrH ₂ + ZrCo ₂			
RNiH _{3.7}	< 1	723	RH ₃ + RNi ₅	Вакуум	223	RH ₂ + R ₂ Ni ₇
ErNiH _{3.4}	< 1	813	ErH ₃ + ErNi ₃	Вакуум	933	ErNi
LaNi ₅	200-900	623-773	LaNi _n H _x (сл. крист. фаза) + Ni			
LaCo ₅	200-600	623-773	LaH ₃ + Co			
LaNi ₃ Mn ₂	50	573	LaH ₃ + (Ni, Mn)			
R ₃ Ni (R - Gd, Er, Ho, Dy)	10	293-378	RNiH _x + RH ₂			
Y ₃ Ni	10	293	YH ₃ + YNi ₅			
R ₃ Co (R - Gd, Er, Ho)		293-393	RH ₃ + Co			

1	2	3	4	5	6	7
RCuAl (R - Dy, Ho, Er)	10	273-773	RH ₃ + R(Cu, Al) ₅			
La ₃ Al	10	253-273	LaH ₃ + LaAl _{2.4}			
Ce ₃ Al	1 1	253-293 293-393	Ce ₃ AlH _{8.4} (рентг. аморфн.) CeH ₃ + CeAl ₂	Вакуум	493	CeH ₃ + CeAl ₂
Y ₂ Al	1-10	195	Y ₂ AlH _{4.5} (рентг. аморфн.)	Вакуум	500	YH ₃ + Al
R ₂ Al (R - Pr, Ho, Er)	1-10	500 195	RH ₃ + RAl ₂ R ₂ AlH _{4.6} (рентг. аморфн.)	Вакуум	450	RH ₃ кр + RAl ₂ (рентг. аморфн.)
Y ₃ Al ₂	1-10	500	YH ₃ + Al			
Ho ₃ Al ₂	1-20	500	HoH ₃ + HoAl ₂			
Er ₃ Al ₂	1-20	500	ErH ₃ + Al			
YAl	1-20 1-20	500 298	YH ₃ + Al YH ₃ + YAl ₂			
ScAl	1-20	298	ScH ₂ + ScAl ₂			
LaAl	1-20	298	LaAlH ₃ (рентг. аморфн.)			

		393	LaH ₃ +LaAl _{2.4}			
CeAl,PrAl	1-10	195	LnAl ₂ +LnH ₃ (рент. Аморфн.)			
		500	LnAl ₂ +LnH ₃			
YAl ₂	10-20	500	YH ₃ +Al			
LaAl ₂	10-20	630	LaH ₃ +LaAl _{2.4}			
Sm ₂ Fe ₁₇	1-10	700	SmH ₂ +Fe			
Nd ₂ Fe ₁₄ B	1-10	773				

- - твердофазное превращение в условиях квазистатических давлений.

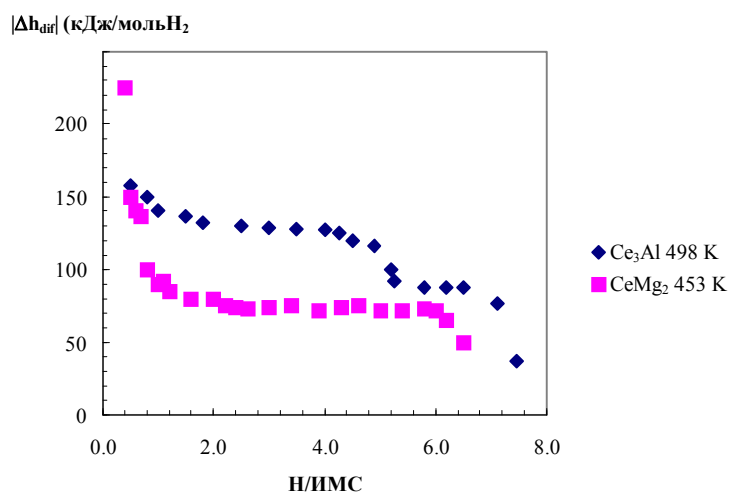
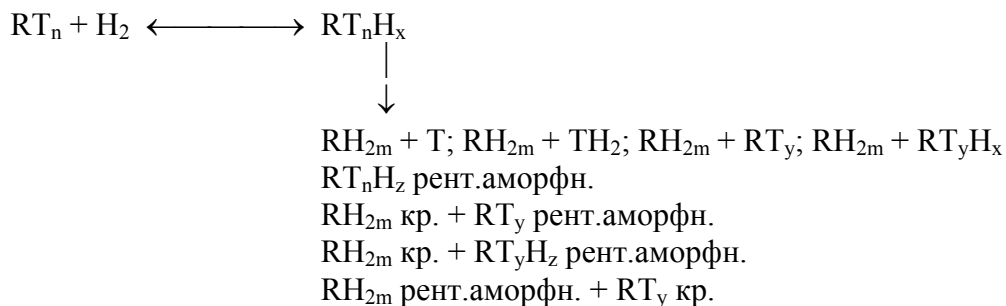
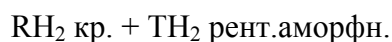


Рис.32. Зависимость дифференциальных энтальпий гидрирования от концентрации водорода для соединений Ce₃Al и CeMg₂

Как видно из рис.32, для ИМС разного типа, например, ErNi, Ce₃Al, CeMg₂, распад начинается при отношении Н/ИМС > 1 [56, 75, 76]. Обобщая данные, приведенные в табл.7, кроме довольно часто описанных в литературе^е веществ - RH_x, T и RT_y (т.е. ИМС, обогащенных неактивным по отношению к водороду металлом), в реакции диспропорционирования, в зависимости от P и T, могут образовываться следующие продукты реакции :



^е К.Н.Семененко, В.В.Бурнашева. Вестник МГУ, Серия 2, Химия, 1977, т.18, №5, с.618.
A.L.Shilov, M.E.Kost, N.T.Kuznetsov. J.Less-Common Metals, 1989, v.147, p.185.



Наиболее простой вариант - образование неактивного по отношению к водороду индивидуального металла наблюдается лишь в тех случаях, когда в системе R-T не существует более богатых компонентом T соединений, или когда образование RT_y кинетически затруднено из-за структурных особенностей исходного ИМС. Многообразие направлений реакции диспропорционирования можно проследить на примере ИМС систем Y(PЗМ)-Al, состава R_3Al , R_2Al , R_3Al_2 , RAl , RAl_2 [36]. Все соединения иттрия при абсорбции водорода диспропорционируют с образованием его гидрида и алюминия. В случае лантана водород стабилизирует образование довольно неустойчивой фазы $LaAl_{2.4}$. Все остальные соединения, за исключением Er_3Al_2 , диспропорционируют с образованием наиболее термодинамически выгодного соединения RAl_2 . Что касается Er_3Al_2 , то здесь проявляется особенность его кристаллической структуры, связанная с наличием коротких контактов Al-Al.

Как видно из данных, представленных в табл.8 и на схеме, образование рентгеноаморфных продуктов, еще одно направление деструкции металлической матрицы, которое сопровождается или предшествует распаду образца. В этом случае наблюдается как образование гидрида ИМС в рентгеноаморфном состоянии, так и рентгеноаморфных продуктов его дальнейшего распада.

Таблица 8. Реакции диспропорционирования ИМС магния и кальция в атмосфере водорода [17, 24, 27, 49, 56].

ИМС	Условия		Продукты реакции	Условия		Продукты реакции
	P, атм.	T, К		P, атм.	T, К	
$CaAl_2$	>10	573	CaH_2+Al			
$YbMg_2$	40	573	$MgH_2+MgYbH_4$			
$CaMg_2$	>5	573	$MgH_2+MgCaH_4$			
$Ca_2Mg_6Zn_3$	>10	473-573	$MgH_2+MgZn_2+MgCaH_4$			
Mg_2Cu	>10	>573	MgH_2+MgCu_2			
$Mg_{17}Al_{12}$	>30	>573	$Mg_2Al_3+MgH_2$	→		$Al+MgH_2$
$Mg_2Ni_{2-x}Cu_x$	>10	>473	$MgH_2+MgCu_2+Mg_2NiH_4$			
$LnMg_n$	1-10	>600	LnH_3+MgH_2	Вакуум	>600	LnH_2+Mg
$LnMg_2$		273-293	$LnMg_2H_6$ (рентг. Аморфн.) $LaMg_2H_6$ кр.	Вакуум	550	$LaMg_3+LaH_{2.5}+Mg$

LnMgCu (Ln-La,Ce)	1-10	273- 463	MgH ₂ , MgCu ₂ (рентг. аморфн.) +LnH ₃	Вакуум	500- 600	Mg+MgLn ₂ + +LnH ₂
	1-10	463- 493	рентг. аморфн. Продукт			Mg+MgLn ₂ + +LnH ₂

Следует отметить еще ряд особенностей реакции диспропорционирования - это образование в ряде случаев при абсорбции водорода гидридов RH_{2m} не с максимальным содержанием водорода, достаточно высокую растворимость в них второго металлического компонента, пассивность по отношению к водороду образующихся ИМС.

Полученный массив данных был использован нами в дальнейшем не только для оценки устойчивости металлических композиций в системах аккумуляирования водорода, но и для разработки методов получения активных металлических порошков.

6.2. Гидридное диспергирование.

Как уже отмечалось, все ИМС при образовании гидридов и в процессе проведения циклов "абсорбция-десорбция" водорода превращаются в мелкий порошок. Этот эффект, называемый гидридным диспергированием, играет очень важную роль в практическом применении ИМС и их гидридов. В одних случаях, например, в системах аккумуляирования водорода, термосорбционных компрессорах, диспергирование вызывает негативные последствия, в других, таких как разработка материалов для катализа, геттеров водорода, магнитов, порошковой металлургии и т.д., является одним из способов улучшения свойств материалов. Для практического применения процесса гидридного диспергирования необходимо иметь возможность управлять им, т.е. изменяя параметры процесса (количество циклов, давление, температура) получать порошки заданной дисперсности. Дисперсность получающихся в процессе гидрирования порошков определяется многими параметрами, но прежде всего зависит от количества циклов "абсорбция-десорбция". В связи с этим нами были предприняты исследования количественных закономерностей гидридного диспергирования. Эти исследования проводились двумя путями. После проведения определенного количества циклов "абсорбция-десорбция" водорода полученный мелкодисперсный порошок подвергали дисперсионному анализу для измерения функции распределения частиц по размерам и зависимости среднего размера частиц от количества циклов

"абсорбция-десорбция". Параллельно с этим была предпринята попытка построить модель разрушения, вызванного образованием и ростом гидридной фазы, и рассчитать на основе этой модели те же параметры, что и в результате дисперсионного анализа.

Экспериментальное исследование влияния количества циклов "абсорбция-десорбция" водорода на дисперсность порошков ИМС было проведено нами на примере LaNi_5 , $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_{4.0}\text{Cu}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}$, SmCo_5 , "SmCo3.8" (промышленный сплав $\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$ для изготовления постоянных магнитов), TiFe , $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.94}\text{V}_{0.1}$ и гидрида ванадия [57, 59]. Для всех этих веществ цикл "абсорбция-десорбция" водорода осуществляется при 20-50 С, что позволяет при обсуждении полученных результатов не рассматривать процессы спекания порошков.

Дисперсионный анализ заключался в построении гистограмм "средний размер частиц фракции - объем фракции", расчете кривых частот и кривых плотности распределения и их аппроксимации. Пример гистограммы, построенной для LaNi_5 , после проведения 100 циклов "абсорбция-десорбция", представлен на рис.33.

Рассмотрим более подробно закономерности изменения среднестатистических параметров порошков, как функции количества циклов "абсорбция-десорбция" водорода на примере LaNi_5 . Для оценки среднего значения диаметра частиц, образующихся в результате определенного количества циклов "абсорбция-десорбция" водорода, были применены следующие статистические характеристики: среднее арифметическое, среднее геометрическое, медиана и мода. Результаты такой обработки рядов распределений с учетом вида функции, которой они описываются, приведены на рис.34.

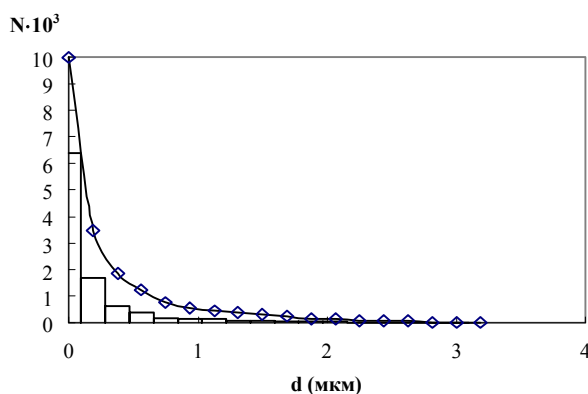


Рис.33. Гистограмма "средний размер частиц - объем фракции" для выборки порошка LaNi_5 после 100 циклов "абсорбция-десорбция" водорода.

Как видно из представленных данных, характер изменения медианы показывает, что более 50% частиц для сплава типа LaNi_5 измельчается за 30 циклов до 15 мкм. На этой стадии медиана и мода равны генеральному среднему, что свидетельствует о нормальном характере распределения частиц. После проведения 100 циклов "абсорбция-десорбция" водорода для сплавов типа LaNi_5 средний размер частиц локализуется на величине 3 мкм, а медиана и мода становятся меньше генерального среднего, что говорит об изменении характера распределения частиц по размерам от нормального распределения на начальных стадиях до логарифмического нормального распределения к 100 циклу. Примерно такую же закономерность в изменении характера распределения по размерам демонстрируют и результаты дисперсионного анализа остальных соединений, процесс диспергирования которых здесь изучался.

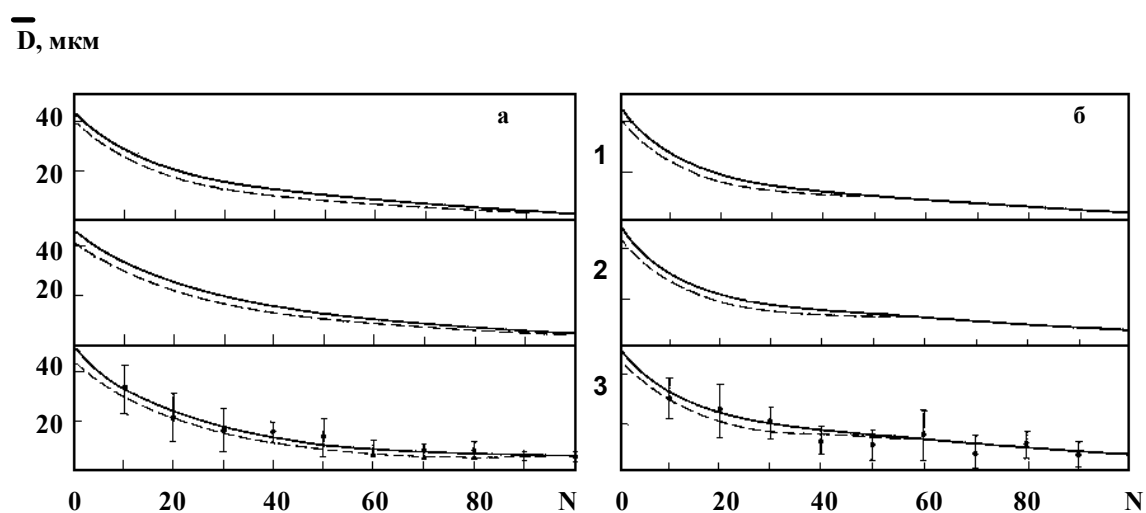


Рис.34. Зависимость среднестатистического размера частиц порошков сплавов (а-сплошная - LaNi_5 ; а-пунктир - $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Ni}_4\text{Cu}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}$; б-сплошная - TiFe ; б-пунктир - $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.94}\text{V}_{0.1}$) от количества циклов "абсорбция-десорбция" водорода: 1 - медиана, 2 - мода, 3 - среднее геометрическое или среднее арифметическое.

Известно, что по мере увеличения массы тонких фракций в сплаве растет и анизотропное остаточное напряжение, обусловленное пластическими течениями и вопрос о том, как влияет накопление таких анизотропных напряжений на степень дисперсности порошка на разных этапах диспергирования, очень важен для понимания

механизма процесса и анализа изменений зависимостей $D(N)$. Степень дисперсности в дисперсионном анализе выражается отношением D/δ , где D - среднестатистический параметр, δ - стандартное отклонение. С учетом этого для характеристики процесса на разных этапах введем величину φ , рассчитываемую по формуле:

$$\varphi = \frac{(D/\delta)_{N_i} - (D/\delta)_{N_{i+10}}}{(D/\delta)_{N_i}} \cdot 100\%$$

где $(D/\delta)_{N_i}$ и $(D/\delta)_{N_{i+10}}$ - степень дисперсности порошка после соответственно N_i и N_{i+10} циклов. Эта величина позволила рассчитать и сравнить степень измельчения разных фракций в представительной выборке порошка от цикла к циклу. Результаты таких расчетов были представлены в виде гистограммы в координатах " φ - N ". На рис.35 представлена такая гистограммы для LaNi_5 , прошедшего 100 циклов "абсорбция-десорбция" водорода, на которой величина φ остается практически одинаковой, характеризуя гидридное диспергирование, во всяком случае в течение 100 циклов, как монотонный процесс, на протяжении которого не происходит вырождение кривых частот. Этот вывод справедлив для всех исследованных нами соединений, для которых были проведены аналогичные расчеты.

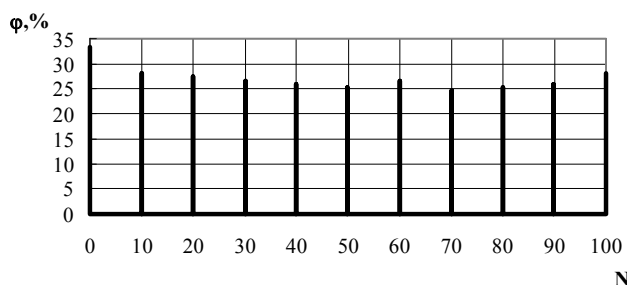


Рис. 35. Гистограмма зависимости степени дисперсности порошка LaNi_5 от количества циклов "абсорбция-десорбция" водорода

Изучение зависимости скорости взаимодействия реагентов от степени диспергирования ИМС показало, что механизм реакции принципиально не меняется, с ростом числа циклов "абсорбция-десорбция" водорода наблюдается небольшое увеличение скорости реакции на диффузном участке.

Наряду с дисперсионным анализом, как уже отмечалось, был проведен предварительный расчет необходимого количества циклов для достижения заданной дисперсности порошка или среднего размера частиц порошка, получающегося в

результате проведения заданного количества циклов "абсорбция-десорбция" водорода применительно к материалам - абсорбентам водорода. Такой расчет связан с решением задачи о развитии хрупкой трещины при создании внутреннего давления. Для расчета разрушение материалов при взаимодействии с водородом представлялось процессом, при котором упруго растягиваются и разрываются атомные связи. Работа расширения и разрыва связей приводит к росту имеющихся в металле субмикротрещин, сопровождается релаксацией упругих напряжений в объеме их роста и переходит в энергию новых вскрывающихся поверхностей излома - поверхностную энергию. Работа по ее преодолению описывается уравнением Гриффитса, которое связывает критическое значение напряжения с длиной трещины:

$$\sigma_f = \left(\frac{2\gamma E}{\Pi(1-\mu^2)l} \right)^{1/2}$$

где: E - модуль упругости,
 γ - поверхностная энергия,
 μ - коэффициент Пуассона,
l - длина трещины,
 σ_f - критическое значение нормального напряжения.

Теория разрушения материалов предполагает, что процесс прекращается при некотором размере частиц $a_{\text{мин.}}$, когда увеличение внутренней энергии, расходуемой на образование трещины, полностью компенсируется приростом свободной поверхностной энергии и образование новых поверхностей, связанных с ростом трещин, становится невозможным. Не приводя здесь детального вывода, представим основные полученные зависимости [54]:

$$a_{\text{мин}} = \frac{4\alpha_s(1-2\mu)\gamma_s}{\varepsilon_v E \alpha_v} \quad (1)$$

где: γ_s - плотность поверхностной энергии,
 ε_v - объемное расширение решетки,
 α_m - коэффициент объема, учитывающий конкретную форму частиц (для куба = 1),
 α_s - коэффициент формы поверхности (для кубических частиц = 6).

Если процесс разрушения разбить на этапы, на каждом из которых происходит уменьшение размеров частиц вдвое, то число циклов, необходимых для этого выразится следующим образом:

$$N_1 = \frac{36(1-2\mu)\gamma_s}{\alpha_v \varepsilon_v^2 E a_1}, \quad (2)$$

а общее число циклов, при котором размер частиц уменьшится в 2^m раз равно:

$$N_\Sigma = N_1 (1 + 2 + \dots + 2^{m+1}) = (2^m - 1) N_1 \quad (3)$$

С использованием этих уравнений были рассчитаны средние размеры частиц, получающихся в результате проведения определенного числа циклов "абсорбции-десорбции" водорода. Результаты такого расчета для $VH_{0.8}$ представили в виде кривой в координатах "количество циклов N - средний размер частиц d " (рис.36), которую затем сравнивали с аналогичной экспериментальной зависимостью, полученной в результате дисперсионного анализа. Кривая, рассчитанная с помощью уравнений (1-3) лежит в области стандартных отклонений, рассчитанных в ходе дисперсионного анализа, и, следовательно, в рамках принятого приближения совпадает с экспериментальной кривой. Таким образом, несмотря на некоторую искусственность принятых допущений, выведенные формулы могут быть использованы для предварительных оценок дисперсности порошков при заданном количестве циклов "абсорбции-десорбции" водорода.

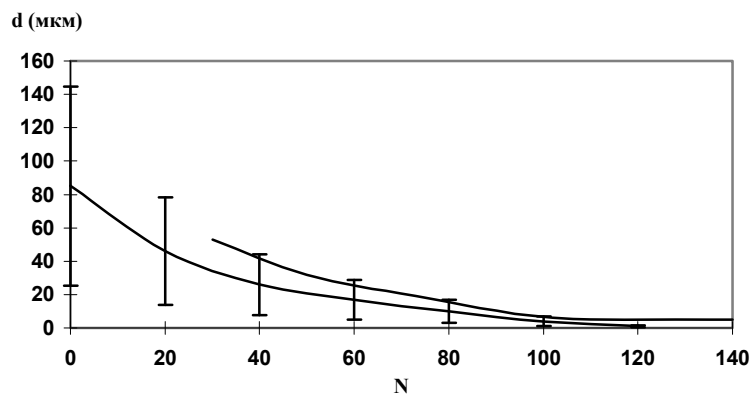


Рис.36. Зависимость среднего диаметра частиц $VH_{0.8}$ от количества циклов "адсорбция-десорбция" водорода (Э - экспериментальное, Р - расчетное).

Результаты исследования процесса гидридного диспергирования нашли отражение в двух практических областях металлгидридной технологии - при разработке композиционных материалов, обеспечивающих их механическую устойчивость в процессах проведения циклов "абсорбция-десорбция" водорода, и в

методах получения порошков сплавов, использующихся для изготовления постоянных магнитов.

Наилучшие результаты при исследовании различных составов "ИМС-связующее" были получены для композитов на основе сплавов типа TiFe, LaNi₅ и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Исследование таких материалов методами резистометрии и электронной микроскопии показало [137], что они представляют собой высокопористый материал с определенной, в зависимости от соотношения компонентов (ИМС/ПТФЭ), границей контакта между металлическими частицами. В процессе проведения циклов "абсорбция-десорбция" водорода в материале развивается сеть микротрещин, сопровождающаяся диспергированием ИМС. Однако, как показали кинетические и калориметрические измерения, после проведения 20-25 циклов "абсорбция-десорбция" свойства композита стабилизируются.

Необходимо отметить еще одно свойство таких композиционных материалов - значительное изменение их электропроводности при абсорбции или десорбции водорода в области α -раствора. На рис.37 показано изменение электросопротивления композиционного материала состава 80 масс.% LaNi₅ + 20% ПТФЭ от содержания водорода после проведения 12 циклов "абсорбция-десорбция" водорода. Как видно из рис.37, значение электросопротивления в области α -раствора меняется почти на два порядка, что позволяет рекомендовать такие композиты в качестве материалов для разработки датчиков для непрерывного определения содержания водорода в системах его хранения и транспорта [А.С.-6].

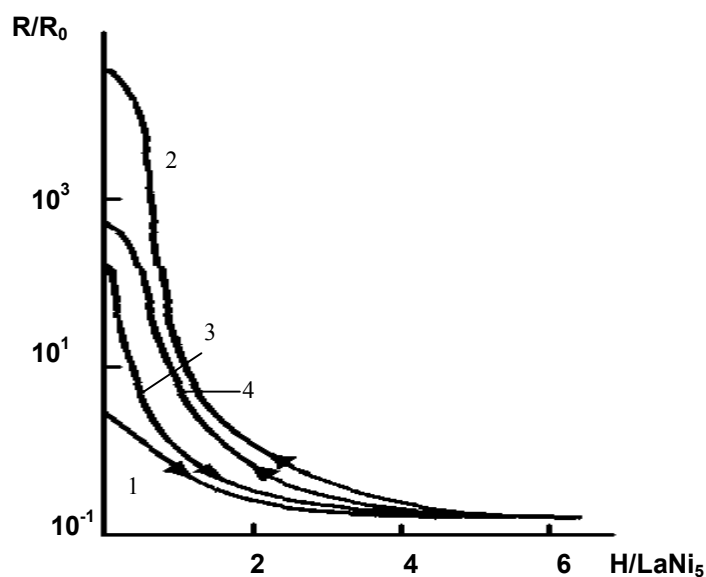


Рис.37. Зависимость относительного электросопротивления от содержания водорода в композиционном материале $\text{LaNi}_5+20\%$ ПТФЭ: 1 - первая абсорбция; 2 - первая десорбция; 3 - абсорбция после 10 циклов; 4 - десорбция после 10 циклов.

Влияние реакции гидридного диспергирования на свойства дисперсных порошков исследовано как на примере используемых в настоящее время сплавов для изготовления постоянных магнитов типа SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [А.С.-15], так и на примере новых перспективных материалов (R_2Fe_{17} , RFe_{11}Ti). Как видно из данных, приведенных в табл.9, для сплавов Sm-Co гидридное диспергирование приводит к повышению на 10-15% свойств изготавливаемых магнитов. Прежде всего это связано с тем, что в отличие от механического помола гидридное диспергирование обеспечивает получение порошков с неокисленной поверхностью, без наклепов и следов пластической деформации. Кроме того, гидридное диспергирование способствует получению оптимальной для дальнейшего компактирования формы частиц порошка, в отличие от округлых частиц после механического помола.

Таблица 9. Свойства магнитов Sm-Co, полученных с применением метода гидридного диспергирования.

СПЛАВ	МАГНИТНАЯ ЭНЕРГИЯ (ВН), кДж/м ³		
	Механическое измельчение	Гидридное диспергирование	Кол-во циклов "адс.-дес."H ₂
SmCo_5	176	190	5
$\text{Sm}_{0.5}\text{Mm}_{0.5}\text{Co}_5$	132	145	5
(Sm,Gd,Dy,Zr) (Co,Cu,Fe) ₇	178	194	3
(Sm,Gd,Er,Zr) (Co,Cu,Fe) ₇	180	198	1

Таблица 10. Влияние гидридного диспергирования на свойства магнитов Nd-Fe-B.

МЕХАНИЧЕСКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ			ГИДРИДНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ		
ср. Размер частиц, мкм	B_r , кГс	iH_c , кЭ	ср. размер частиц, мкм	B_r , кГс	iH_c , кЭ
4.7	9.8	8.5	4.5	11.0	11.8
4.5	11.4	11.8	4.5	11.8	14.0

4.5	10.4	11.8	4.2	11.0	14.0
-----	------	------	-----	------	------

В случае сплавов Nd-Fe-B процесс протекает несколько иначе. Как видно из табл.7, повышение температуры при десорбции (абсорбции) водорода $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ приводит к диспропорционированию металлической матрицы с образованием гидрида неодима, железа и Fe_2B . В связи с этим для таких сплавов предложен следующий трехстадийный процесс. После гидрирования проводится десорбция водорода при 600-800 С, сопровождающаяся образованием сплава исходного состава в виде крупного порошка. На третьем этапе проводится кратковременный домол (5 мин.) порошка в инертной среде. Как видно из данных, приведенных в табл.10, предложенные параметры технологического процесса позволяют заметно улучшить характеристики магнитов. Результаты исследования процесса гидридного диспергирования сплавов Sm-Co и Nd-Fe-B находятся в полном согласии с имеющимися литературными данными^f

В настоящее время большой интерес вызывают еще два класса ИМС, перспективных материалов для изготовления постоянных магнитов - R_2Fe_{17} и RFe_{11}Ti . Оказалось, что внедряющиеся в металлическую матрицу водород, углерод или азот существенно повышают их температуру Кюри и намагниченность насыщения^g. Это обусловлено тем, что при внедрении этих элементов происходит значительное увеличение межатомных расстояний Fe-Fe. Характеристики синтезированных нами соединений приведены в табл.11 [94, 105]. Наибольший практический интерес из соединений внедрения на основе R_2Fe_{17} и RFe_{11}Ti представляют нитриды, так как в отличие от гидридов они являются более устойчивыми. Однако их прямой синтез является достаточно сложной задачей, так как образующийся на поверхности ИМС слой нитрида препятствует диффузии азота в глубь образца. Даже тщательное механическое измельчение, выдержка в течение нескольких десятков часов, не всегда позволяет достигнуть полного протекания реакции. Нами установлено, что предварительное проведение гидридного диспергирования, вызывающее образование порошков с развитой сетью микротрещин, на порядок сокращает время проведения последующего азотирования и позволяет получить практически однофазный продукт.

^f I.R.Harris. J.Less-Common Metals, 1987, v.131. p.245.

R.Nakyama, T.Takeshita. J.Appl.Phys., 1993, v.74 p.2719.

^g J.M.Coey, S.Hong, D.P.Hurley. J.Magn. Mater., 1991, v.101, p.310.

O.Isnard, D.Fruchart. J.Alloys and Compounds, 1994, v.205, p.1.

Как видно из данных, приведенных на рис.38, температуры Кюри синтезированных нитридов повышаются по сравнению с ИМС, примерно на 300-350° и лежат в интервале 700-750 К.

Новым результатом является обнаруженный эффект влияния внедренного азота на магнитокристаллическую анизотропию соединений R_2Fe_{17} и $RFe_{11}T$. Так, например, для $Sm_2Fe_{17}N_3$ поле анизотропии составляет 22 Тл при комнатной температуре, что превышает соответствующие значения для сплавов Nd-Fe-V и сравнимо со значением полей для $SmCo_5$. По-видимому, это явление можно объяснить анизотропным расширением решетки металлической матрицы при внедрении азота.

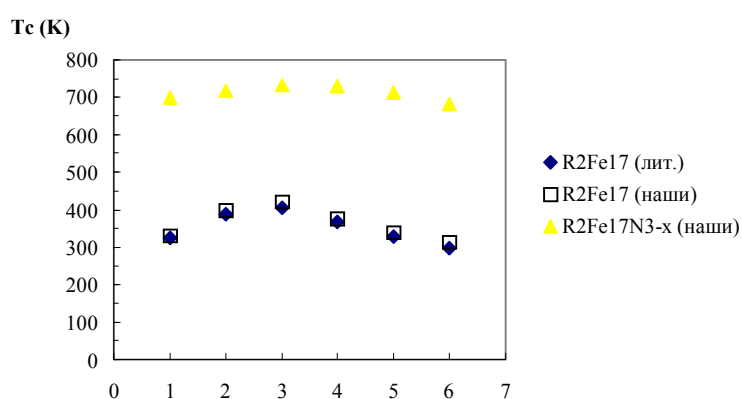


Рис.38. Температура упорядочения (T_C) R_2Fe_{17} и их гидридов

Таблица 11. Рентгенографические характеристики гидридов и нитридов R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$.

СОЕДИНЕНИЕ	a, Å	c, Å
Y_2Fe_{17}	8.501(2)	8.302(3)
$Y_2Fe_{17}H_5$	8.582(3)	8.424(4)
$Y_2Fe_{17}N_3$	8.623(4)	8.463(2)
Sm_2Fe_{17}	8.609(5)	12.500(4)
$Sm_2Fe_{17}H_{5,2}$	8.745(3)	12.676(5)
$Sm_2Fe_{17}N_3$	8.778(3)	12.792(4)
$Sm_2Fe_{17}N_{2,6}H$	8.823(4)	12.851(3)
Tb_2Fe_{17}	8.511(4)	8.312(4)
$Tb_2Fe_{17}H_5$	8.693(3)	8.463(2)
$Tb_2Fe_{17}N_2$	8.732(4)	8.512(3)
Dy_2Fe_{17}	8.463(5)	8.302(4)
$Dy_2Fe_{17}H_5$	8.623(4)	8.422(5)
$Dy_2Fe_{17}N_2$	8.661(2)	8.493(4)
Ho_2Fe_{17}	8.663(4)	8.492(3)
$Ho_2Fe_{17}H_5$	8.602(4)	8.401(3)
$Ho_2Fe_{17}N_2$	8.612(2)	8.483(4)

$\text{Er}_2\text{Fe}_{17}$	8.443(2)	8.254(2)
$\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_2$	8.502(4)	8.273(3)
$\text{Er}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$	8.613(3)	8.433(4)
YFe_{11}Ti	8.509(5)	4.797(4)
$\text{YFe}_{11}\text{TiH}$	8.547(7)	4.786(5)
$\text{TbFe}_{11}\text{Ti}$	8.514(6)	4.788(4)
$\text{TbFe}_{11}\text{TiH}$	8.564(7)	4.791(6)
$\text{DyFe}_{11}\text{Ti}$	8.453(6)	4.786(5)
$\text{DyFe}_{11}\text{TiH}_{1.8}$	8.531(5)	4.790(4)
$\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$	8.560(4)	4.792(5)
$\text{SmFe}_{11}\text{TiH}$	8.578(6)	4.806(4)

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности применения гидридного диспергирования для создания технологии магнитоластов на основе нитридов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Рассмотренное в данном разделе применение процесса гидридного диспергирования в основном касается магнитных материалов. Однако его возможности гораздо шире и этот метод может найти широкое применение в порошковой металлургии для получения порошков сплавов титана, циркония, тантала, РЗМ и др.

7. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ.

В этом разделе рассматриваются некоторые гидриды, свойства которых либо заметно не определяются свойствами исходной металлической матрицы, либо не имеют соответствующего аналога (ИМС) в металлической системе (табл.12). По-видимому, к таким гидридам на основе ИМС, прежде всего, следует отнести гидриды, образуемые RMg_2 (где R - La, Ce, Er). Несмотря на то, что при абсорбции водорода происходит лишь значительное увеличение объема решетки их (в случае лантана и церия с тетрагональным искажением), в данном случае можно говорить о некотором изменении типа химической связи металл-водород [24, 49, 56]. Об этом свидетельствует и такое свойство, как появление окраски у гидридов. Так например $\text{CeMg}_2\text{H}_{6.5}$ - кирпично-красного цвета, в его ИК-спектре наблюдается очень слабо выраженная полоса при 600 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям связи Mg-H. Замена одного атома магния на медь приводит к изменению структурного типа ИМС. Образование гидридов с максимальным содержанием водорода в этом случае сопровождается сильным анизотропным расширением решетки, и, по-видимому, также изменением структурного типа.

Рентгеноспектральное исследование LaMgCuH_6 показало, что спектр валентных электронов меди по данным $\text{CuK}_{\beta 5}$ -полосы свидетельствует о их участии в образовании связи с s-электронами водорода. Изучение электропроводности LaMgCuH_6 и диамагнитной восприимчивости ($\chi = -0.22 \times 10^{-6}$ см/г) позволило установить полупроводниковый характер этого гидрида.

Таблица 12. Рентгенографические характеристики гидридов

ГИДРИД	ПЕРИОДЫ РЕШЕТКИ, Å		СТРУКТУРНЫЙ ТИП		УСЛОВИЯ СИНТЕЗА
	a	c	ИМС	гидрида	
LaMg_2H_6	6.377(3)	9.552(6)	MgCu_2	тетр. искажен.	273-293 К $P_{\text{H}_2} \leq 1$ атм.
$\text{CeMg}_2\text{H}_{6.5}$	6.373(3)	9.522(5)	MgCu_2	тетр. искажен.	273-293 К $P_{\text{H}_2} \leq 1$ атм.
ErMg_2H_6	6.273(1)	10.142(2)	MgZn_2	MgZn_2	273-293 К $P_{\text{H}_2} \leq 1$ атм.
LaMgCuH_6			Fe_2P	?	273-293 К $P_{\text{H}_2} \leq 1$ атм.
CeMgCuH_6			Fe_2P	?	273-293 К $P_{\text{H}_2} \leq 1$ атм.
$\text{EuMg}_2\text{H}_{5.5}$	5.344(3)	8.014(4)	MgZn_2	Cu_2Sb	646 К, P_{H_2} 30атм
$\text{YbMgH}_{3.5}$	6.272(1)	6.839(1)		$\text{CaMgH}_{3.7}$	646 К, P_{H_2} 30атм
CaNiH_3	3.549(1)			CaTiO_3	1173 К, 30 кбар
CaCoH_3	3.535(2)			CaTiO_3	1173 К, 30 кбар
Mg_2FeH_6	6.441(4)			K_2PtCl_6	1073 К, 30 кбар
Mg_2CoH_5	4.455(4)	6.577(3)		K_2PtCl_6	1073 К, 30 кбар
Mg_2OsH_6	6.663(3)			K_2PtCl_6	623 К, P_{H_2} 30атм
Ca_2OsH_6	7.214(4)			K_2PtCl_6	623 К, P_{H_2} 30атм
Mg_2MoH_5	7.130(8)	4.981(2)		CuAl_2 , Th_2AlH_x	1173 К, 30-40 кбар
$\alpha\text{-ErNiH}_{3.5}$	3.652(4) b=11.19(1)	4.587(4)	FeB	CrB	273 К, P_{H_2} 1атм
$\beta\text{-ErNiH}_{3.5}$	9.089(7)		FeB		1073 К,

					40 кбар
(Ti,Cr)H ₂	4.259(6)		MgCu ₂ , MgZn ₂	CaF ₂	195 К, PН ₂ 1500 атм
CeNi ₃ H _{5,6}	4.945(3)	22.4(2)	CeNi ₃	?	195-273К PН ₂ 2000 атм
ErNi ₃ H _{5,6}	5.283(2)	26.85(2)	PuNi ₃	?	195-273К PН ₂ 2000 атм

EuMg₂H_{5,5}, гидрид краснокирпичного цвета, чрезвычайно пирофорное вещество. В его ИК-спектре наблюдается полоса поглощения с максимумом в области 1720 см⁻¹, обнаруженная также в гидридах типа Mg₂FeH₆, которые будут рассмотрены ниже. Проведенный нами рентгенографический анализ позволяет считать, что структура Mg₂EuH_{5,5} родственна структуре Cu₂Sb, а также предложить варианты расположения атомов водорода. Однако эти результаты нуждаются в подтверждении нейтронографическими исследованиями.

Группу гидридов от YbMgH_{3,5} до Mg₂MnH_x без сомнения можно отнести к ионным гидридам [12, 66, 67, 69]. Об этом свидетельствуют как структура гидридов, предложенная на основании рентгенографических исследований, так и наличие окраски у большинства из полученных соединений и результаты ИК- и рентгеноэлектронной спектроскопии. Структура гидридов R₂TН₆, где R - Mg, Ca; T - Fe, Os описывается в рамках ионных комплексов с октаэдрическим анионом, образованным атомами водорода и переходного металла, расположенным внутри каркаса, состоящего из атомов непереходного металла^h.

Несомненно большое значение для дальнейшего развития химии гидридов имеют результаты исследования взаимодействия в системах TiCr₂-H₂, CeNi₃-H₂, ErNi₃-H₂ в условиях высоких давлений водорода [7, 12, 91]. Основные результаты исследования системы TiCr₂-H₂ можно сформулировать следующим образом. Дополнительное внедрение водорода при высоком давлении в гидрид, образующийся при низком давлении, как со структурой MgZn₂, так и со структурой MgCu₂ⁱ, вызывает существенную перестройку металлической матрицы и приводит к образованию нового, устойчивого при н.у. гидрида со структурой CaF₂:



^h K. Yvon, P. Fischer. In "Hydrogen in Intermetallic Compounds", Ed. L. Schlapbach, Berlin, Springer, 1988, XIV, p.87.
M. Kritikos, D. Noreus. J. Solid State Chem., 1991, v.93, p.256.

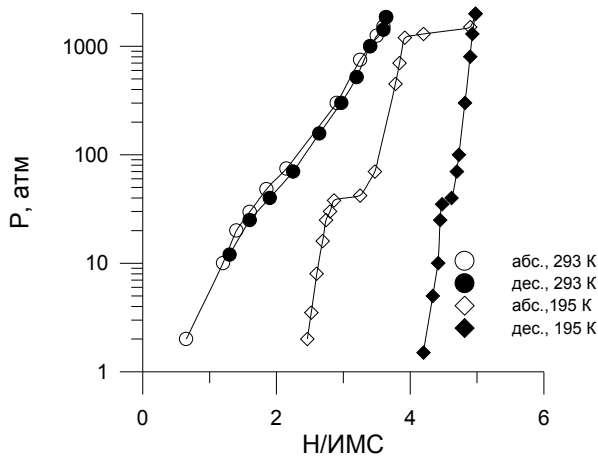


Рис.39. Изотермы десорбции в системе $\text{TiCr}_{1.8}\text{-H}_2$

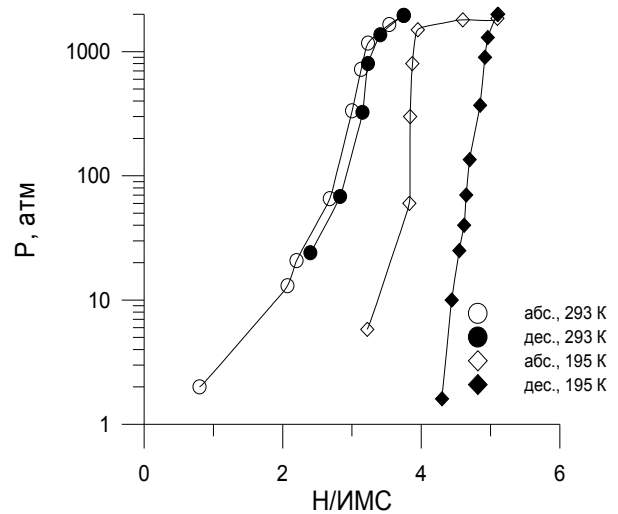
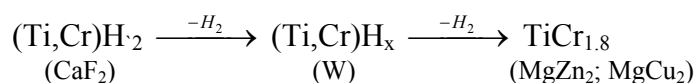


Рис.40. Изотермы десорбции в системе $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8}\text{-H}_2$

Обращает на себя внимание, что диффузия металлических атомов, необходимая для образования нового гидрида, происходит при 195 К. Небольшое замещение титана на цирконий ($\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8}$) не изменяет характера абсорбции водорода, но еще больше повышает устойчивость гидрида со структурой флюорита. Изотермы "давление-состав" для этих систем приведены на рис.39,40.

Исследование процесса разложения этих гидридов также привело к получению неожиданных результатов. Оказалось, что при частичной десорбции водорода происходит образование еще одной новой гидридной фазы со структурой W и ОЦК координацией металлических атомов в решетке. Анализ образцов после полной десорбции водорода (1173 К) выявил "эффект памяти структуры", а именно, структура гидридов возвращается к первоначальной структуре (MgZn_2 или MgCu_2), из которой были синтезированы гидриды :



Предположение о возможности внедрения водорода в металлическую подрешетку гидрида, образующегося при низком давлении, удалось реализовать на примере CeNi_3 , $\text{CeNi}_{2.2}\text{Mn}_{0.8}$ и ErNi_3 . Как видно из результатов, приведенных на

ⁱ J.R.Johnson, J.J.Reilly. J.Less-Common Metals, 1982, v.88, p.107.

рис.41,42, при высоком давлении водорода, также как и в случае $TiCr_2-H_2$, в этих системах наблюдается нарушение обратимости реакции "абсорбция-десорбция" водорода. Гидриды состава $RNi_3H_{5.6}$ являются достаточно устойчивыми и медленно теряют водород при хранении. Анализ результатов процесса разложения гидридов RNi_3 и магнитных измерений позволяет предположить, что водород при высоком давлении внедряется в пустоты нового типа, которые возникают после образования гидридов при низком давлении в результате сильного анизотропного расширения металлической подрешетки.

В случае $ErNiH_{3.7}$ мы имеем дело с довольно редким случаем наличия барического фазового перехода у гидридов ИМС, приводящим к образованию устойчивой при н.у. модификации [83]. Параметры элементарной ячейки фазы высокого давления связаны простыми соотношениями с параметрами ромбического тернарного гидрида : $a_\beta = 1/3b_\alpha + 2a_\alpha$; $b_\beta = 2/3b_\alpha - a_\alpha$; $c_\beta = 2c_\alpha$.

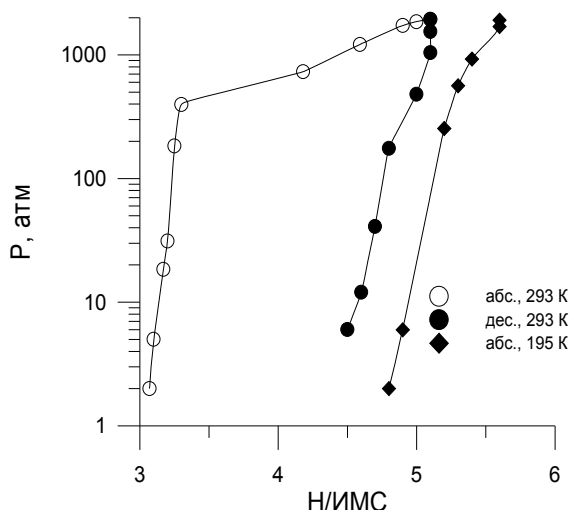


Рис.41. Изотермы десорбции в системе $ErNi_3-H_2$.

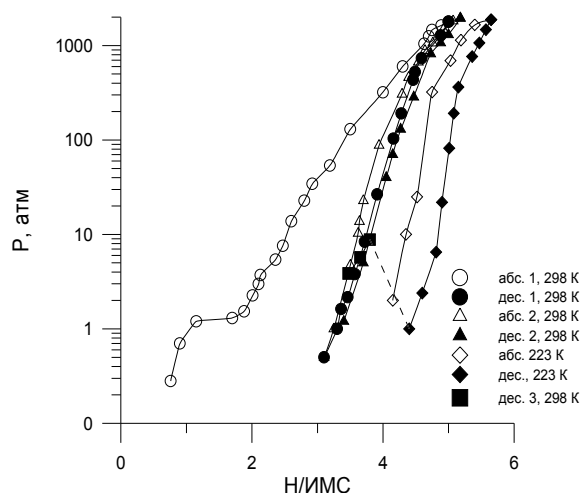


Рис.42. Изотермы десорбции в системе $CeNi_3-H_2$

В дополнение к работам Е.Понятовского с сотр.^j полученные результаты открывают новые перспективы в области фундаментальной неорганической химии гидридов, так как позволяют значительно расширить наши представления о возможных их типах. Они же представляют интерес и для исследований прикладного характера, поскольку в условиях высоких давлений возможен синтез гидридов с высоким содержанием водорода и достаточно устойчивых при нормальных условиях.

^j Е.Г.Понятовский, В.Е.Антонов, И.Т.Белаш. Успехи физ.наук 1982, т.137 №4, -С.663.

8. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ.

Комплексное исследование термодинамических и кинетических характеристик реакции водорода с металлическими композициями, изучение электрофизических и магнитных свойств гидридов, позволило создать целый ряд материалов-абсорбентов водорода с регулируемыми свойствами, направленное изучение которых было тесно связано с разработкой научных основ металлгидридной технологии. Результаты фундаментальных исследований были использованы для решения следующих основных задач:

- разработка сплавов-абсорбентов водорода с регулируемым давлением диссоциации гидридной фазы в определенных температурных интервалах;
- разработка систем хранения и транспорта водорода;
- технология получения сплавов-абсорбентов водорода;
- технология получения дисперсных металлических порошков.

Таблица 13. Эксплуатационные характеристики сплавов-абсорбентов водорода.

Сплав	Давление диссоциации при комнатной температуре (атм)	Рабочий интервал температур (°C)	Масс.% обратимо запасаемого водорода
Ti-V-M (M=Al, Fe, Co, Ni) V – 5-10%; M – 5-45%	<<1	200-450	3-3.8
TiFe – 3-5% Ce, V, Mn V - 15%Ti, Mn, Ce	0.5-8	200-100	1.7-1.8
Mg-Mm-M (M=Al, Ni) Mm – 6-15%; M – 5-21%	0.5-5	20-100	~1.9
Ti _{1-x} Zr _x T ₂ (T=Cr, Mn, Fe, V)	<<1	250-350	4-6
Mm _{1-x} R _x Ni _{4.9-x} T _x (R=La, Ce) (T=Co, Fe, Mn, Al, Mo, Cr)	0.5-20	0-100 -10 – 40	1.8-2.0 >360 мАч/г
	0.1-15	0-100 -20 – 40	1.4-1.5 ~315 мАч/г

В табл.13 приведены основные характеристики ИМС и сплавов, рекомендованных или уже нашедших применение на уровне опытно-промышленного

производства в металлгидридных технологиях. Об особенностях системы М-Н₂ для высокотемпературных сплавов Ti-V-M и магния, низкотемпературных на основе ИМС TiFe и ванадия мы уже говорили в соответствующих разделах. Сплав Ti_{0.96}Fe_{0.94}V_{0.1} (ТВЖ-2) был применен в качестве рабочего материала для металлгидридного аккумулятора в первом опытном образце автомобиля ЗИЛ-130, работающего на бензоводородном топливе. Стендовые и ходовые испытания этого автомобиля, проведенные совместно с Законом-Втузом при ЗИЛе показали, что использование данной системы хранения водорода на борту автомобиля позволяет уменьшить расход бензина, в зависимости от режима работы двигателя, на 15% и на порядок снизить концентрацию вредных веществ в выхлопных газах [3, 22, 34].

Рассмотрим еще две группы сплавов, обладающие несомненно высокими техническими показателями. Исследование закономерностей взаимодействия водорода с ИМС TiMn₂ и TiCr₂, влияния легирования на термодинамические параметры и водородоемкость, позволили разработать группу сплавов со структурой фаз Лавеса, способных аккумулировать значительные количества водорода с высокой скоростью в широком интервале давлений и температур [6, 97, 99, 103]. Как видно из данных, приведенных в табл.13, для систем хранения разработаны сплавы, аккумулирующие до 2 масс.% водорода с высоким давлением диссоциации гидридной фазы. Для сплавов с низким давлением диссоциации достигнута электрохимическая емкость около 360 мАч/г. Вторая группа сплавов - сплавы на основе MmNi₅ [5, 99, 101, 102]. По результатам исследования термодинамических и кинетических параметров систем LaNi_{5±x} и MmNi_{5±x}, влияния легирования различными металлами на эти свойства и водородоемкость, для практического использования были рекомендованы сплавы общей формулы Mm_{1-x}Ln_xNi_{4.9-y}T_y (Т - Al, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Mo, Cu). Также, как и для других групп сплавов, регулирование их свойств описывается следующей схемой:



Как показали многократные испытания образцов, полученных в условиях опытно-промышленного производства, сплавы этих составов обеспечивают высокую водородную (до 1.5 масс.% Н₂) и электрохимическую (более 300 мАч/г) емкость и стабильное воспроизведение основных характеристик. В процессе отработки опытно-промышленной технологии совместно с Московским заводом полиметаллов была обнаружена зависимость эксплуатационных свойств сплавов от содержания углерода в мишметалле и внесены соответствующие рекомендации в ТУ.

По своим характеристикам сплавы из этих двух групп не уступают, а в ряде случаев даже превосходят аналогичные зарубежные материалы. В заключение следует отметить, что кроме самих сплавов-абсорбентов водорода, достаточно широкое применение нашли еще две разработки: лабораторные аккумуляторы водорода и опытные установки гидридного диспергирования сплавов. Лабораторные аккумуляторы водорода внедрены в десятках научных и производственных подразделениях, пользуются постоянным спросом и в настоящее время. Результаты исследования различных вариантов аккумуляторов и испытания макетных образцов легли в основу разработки металлгидридных аккумуляторов водорода секционного типа на Московском Заводе "Полиметаллы" [5, 101]. Опытные установки гидридного диспергирования и технология получения некоторых металлических порошков были созданы и испытаны на семи предприятиях, в том числе в Болгарии и Румынии.

9. ОСНОВНЫЕ ИТОГИ РАБОТЫ.

1. Разработаны методы синтеза и исследовано взаимодействие водорода со сплавами систем Ti-V, Ti-Ta, Ti-W, Ti-Ta-W, Zr-Sc, Hf-Sc, Ti-V-Al, Fe, Co, Ni и ИМС титана и циркония. Изучено влияние химического и фазового состава сплавов и ИМС на характер гидридообразования, структурные и химические свойства образующихся гидридов. Исследован эффект каталитического влияния ИМС, церия и LaNi_5 на процесс активации и скорость гидрирования многофазных сплавов. Изучен процесс термического разложения синтезированных гидридов. Разработаны принципы и технические условия применения этих веществ в металлгидридных технологиях.
2. Методами калориметрии и построения P-C изотерм определены термодинамические характеристики процесса гидридообразования. Показано аддитивное изменение свойств гидридов при частичном замещении металлических компонентов. Исследована кинетика взаимодействия водорода с ИМС. Установлено, что в общем случае скорость взаимодействия с водородом ИМС лимитируется двумя процессами : скоростью образования зародышей гидридной фазы на поверхности или в объеме и диффузией водорода через границу раздела фаз.
3. Изучены реакции диспропорционирования более чем для 50 ИМС и их гидридов. Установлено, что направление этих реакций определяются как термодинамическими, так и структурными характеристиками металлической матрицы, обуславливающими состав и свойства продуктов реакции.

4. Методами дисперсионного анализа изучен процесс гидридного диспергирования ИМС. Предложена математическая модель, описывающая поведение ИМС в процессах проведения циклов "абсорбция-десорбция" водорода. Разработаны композиционные материалы "ИМС-полимерное связующее", устойчивые при проведении многократных циклов "абсорбция-десорбция" и исследованы их физико-химические свойства. На основании проведенных исследований предложен новый метод синтеза и изучены электрофизические и магнитные свойства гидридов и нитридов ИМС состава $R_3Ni(Co)$, R_2Fe_{17} , $RFe_{11}Ti$.
5. Исследовано взаимодействие водорода с ИМС и сплавами магния с РЗМ, кальцием, алюминием, никелем, медью, цинком. Установлено, что в результате реакции диспропорционирования ИМС и сплавов образуется высокодисперсная смесь продуктов, чрезвычайно активно взаимодействующая с водородом. Исследована кинетика взаимодействия таких активных смесей с водородом и предложена схема механизма реакции, согласно которой, гидриды РЗМ и кальция и Mg_2Ni переносят атомарный водород к поверхности магния. На первом этапе скорость гидрирования магния в активированной смеси описывается уравнением первого порядка. На второй стадии ($\alpha > 0.6$) процесс переходит в диффузионный режим.
6. Впервые, в том числе с применением высоких газовых (до 2000 атм.) и квазигидростатических (до 50 кбар) давлений синтезированы представители новых классов сложных гидридов магния, кальция, РЗМ. Обнаружен эффект устойчивости при н.у. гидридов с высоким содержанием водорода, синтезированных в условиях высоких давлений.
7. Комплекс проведенных фундаментальных исследований позволил разработать ряд материалов, сплавов-абсорбентов водорода для низкотемпературных и высокотемпературных аккумуляторов водорода, металлгидридной техники, нейтронной защиты и др. Для сплавов на основе $TiFe$, $MmNi_5$, фаз Лавеса разработана и освоена опытная технология.

10. СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ.

10.1. Статьи

1. Вербецкий В.Н., Клямкин С.Н. Взаимодействие магниевых сплавов с водородом.// 7-я Всемирная конференция по водородной энергетике 25-29 сентября 1988 г., Т.2, - С. 1209-1216.

2. Вербецкий В.Н., Клямкин С.Н. Взаимодействие с водородом магниевых сплавов, содержащих РЗМ.// В сб. "Магниевые сплавы для современной технологии", М., Наука, -1992. -С. 159-168.
3. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н. Гидридная технология и проблемы накопления и использования водорода в малой энергетике.// Рос. хим. журнал РХО им. Д.И.Менделеева, -1993, -Т.36, N2, -С. 70-76.
4. Verbetsky V.N. e.a. "R&D of Metal-Hydride Technologies in CIS-Countries" in "Hydrogen Storage Alloys - Fundamentals and Frontier Technologies", ed. I.Uehara, NTS Corp., Tokyo, 1998, 18 p.
5. Fedorov V.A., Chubrikov V.S., Verbetsky V.N., Sirotina R.A. "Development of production technology of hydrogen absorbing alloys".// Proc. of the XI-th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany, 22-28 June 1996, V.3, -P.2229-2236.
6. Митрохин С.В., Вербецкий В.Н. Гидриды на основе фаз Лавеса титана с высоким давлением диссоциации.// Proc. of the XI-th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany, 22-28 June 1996, V.3, -P.2237-2247.
7. Verbetsky V.N., Klyamkin S.N., Kovriga A.Yu., Bepalov A.P. Hydrogen interaction with RNi_3 type intermetallic compounds at high gaseous pressure.// Int.J.Hydrogen Energy, -1996, -V.21, N11/12, -P. 997-1000.
8. Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Семенов К.Н. Взаимодействие с водородом сплавов системы Ti-V-Fe кристаллизующихся на основе β -титана.// Ж.неорг.химии, -1983, -Т.26, N26, -С. 471-476.
9. Вербецкий В.Н., Зонтов В.С., Семенов К.Н. Взаимодействие водорода со сплавами β -фазы системы титан-ванадий-алюминий.// ЖНХ, -1984, -Т.29, N4, -С. 864-868.
10. Вербецкий В.Н., Зонтов В.С. Взаимодействие водорода со сплавами систем титан-ванадий-никель.// ЖНХ, -1985, -Т.30, N3, -С. 589-592.
11. Вербецкий В.Н., Зонтов В.С. Взаимодействие сплавов системы титан-ванадий-кобальт с водородом.// Изв.АН СССР "Неорганические материалы", -1986, -Т.22, N1, -С. 75-79.
12. Verbetsky V.N., Movlaev E.A. Synthesis and transformations of hydrides under high quasihydrostatic pressures.// Proc. Int. Symp. M-H systems - Fundamentals and Applications, Les Diablerets, Switzerland, -1996, J.Alloys. Compounds, -1997, -V.253-254, N1-2, -P. 38-40.
13. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Иоффе М.И. Гидрогенолиз ИМС $LaNi_5$ и $LaCo_5$ при высоких давлениях и температурах.// Вестник МГУ, -1979, -N6, -С. 560-563.
14. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Бурнашева В.В. Исследование взаимодействия с водородом ИМС циркония, кристаллизующихся в структурных типах фаз Лавеса.// Ж.неорганической химии, -1980, -N7, -С. 1731-1736.
15. Митрохин С.В., Вербецкий В.Н., Снегов Е.Ю., Семенов К.Н. Взаимодействие ИМС циркония с водородом.// Вестник МГУ, -1980, -N6, -С. 608-609.
16. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Ступников В.А. Синтез гидридных фаз со структурой антиперовскита в условиях высоких давлений.// Вестник МГУ, -1981, -N2, -С. 204-207.
17. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Кочуков А.В. Взаимодействие с водородом сплавов системы магний-лантан.// ДАН АН СССР, -1981, -Т.258, N2, -С. 362-366.
18. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Митрохин С.В. Взаимодействие $ZrMoCr$ с водородом.// Вестник. МГУ, -1981, -Т.22, N4. -С. 418
19. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Зонтов В.С. Взаимодействие Ti_2Ni с водородом.// ЖНХ, -1981, -Т.26, N10, -С. 2603-2605.

20. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Алыев Б., Сарынин В.К. Абсорбция водорода в системе $TiFe-LaNi_5-H$.// Вестник МГУ, -1981, -Т.22, N5, -С. 513-515.
21. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Зонтов В.С., Иоффе М.И., Цуцуран С.В. Взаимодействие ИМС титана с водородом.// ЖНХ, -1982, -Т.27, N6, -С. 1359-1362.
22. Вербецкий В.Н., Шатров Е.В., Кузнецов В.М., Удовенко А.Н. Рабочий процесс гидридного аккумулятора водорода при использовании тепла отработанных газов.// "Автомобильная промышленность", 1982, N4.
23. Вербецкий В.Н., Зонтов В.С., Семененко К.Н. Взаимодействие Ti_2Co с водородом.// Вестник МГУ, Серия 2, Химия, -1982, -Т.23, N5, -С. 498-501.
24. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Кочуков А.В., Сытников А.Н. Взаимодействие с водородом ИМС и сплавов, содержащих магний.// Вестник МГУ, Серия 2, Химия, -1983, -Т.24, N1, -С. 16-27.
25. Савченкова А.П., Сиротина Р.А., Беляева И.Ф., Вербецкий В.Н., Семененко К.Н. Калориметрическое исследование системы AB_5-H_2 .// В сб. "Тепло- и массообмен при фазовых и химических превращениях", Минск, ИТМО им. А.В.Лыкова АН БССР, -1983, -С. 98 - 108.
26. Вербецкий В.Н., Лотоцкий М.В., Митрохин С.В., Семененко К.Н. Взаимодействие ИМС с водородом в плазме тлеющего разряда.// Вестник МГУ. Серия 2., Химия, -1983, -Т.24, N4, -С. 414-418.
27. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Кулиев С.И., Гасан-Заде А.А. Взаимодействие в системе магний-кальций-алюминий-водород.// ЖНХ, -1983, -Т.28, N11, -С. 2948-2951.
28. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Звуков Д.Н. Влияние $LaNi_5$ на сорбционные характеристики ванадия.// Вестник МГУ, серия 2, Химия, -1984, -Т.25, N3, -С. 320.
29. Вербецкий В.Н., Кулиев С.И., Гасан-Заде А.А. Гидрогенолиз интерметаллического соединения Y_3Ni .// Вестник МГУ, серия 2, Химия, -1984, -Т.25, N3, -С. 21.
30. Вербецкий В.Н., Клямкин С.Н., Семененко К.Н. Взаимодействие сплавов Mg-PЗМ с водородом.// Изв.А.Н.СССР, Неорг. материалы, -1984, -Т.20, N7, -С. 1126-1131.
31. Вербецкий В.Н., Пильченко В.А., Кашкадов С.С., Семененко К.Н. Взаимодействие $LaNi_5$ с водородом при низких температурах.// ЖНХ, -1984, -Т.29, N9, -С. 2188-2194.
32. Вербецкий В.Н., Сытников А.Н., Семененко К.Н. Взаимодействие с водородом сплавов системы магний-кальций-медь.// ЖНХ, -1984, -Т.29, N3, -С. 622-624.
33. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Кулиев С.И., Гасан-Заде А.А., Курбанов Т.Х. Гидрирование магниевых сплавов.// ЖНХ, -1984, -Т.29, N9, -С. 2192-2194.
34. Шейпак А.А., Кабалкин В.Н., Вербецкий В.Н., Семененко К.Н. Применение гидридов. ИМС в автомобилях.// Научно-технический сборник "Автомобильное производство." -1984, -N7, -С. 15-18.
35. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Сытников А.Н. Взаимодействие с водородом сплавов системы Mg-Ca-Ce.// Вестник МГУ, серия 2, Химия, -1984, -Т.25, N5, -С. 509-512.
36. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Курбанов Т.Х., Алыев Б.Ч., Гасан-Заде А.А. Взаимодействие с водородом ИМС РЗМ с алюминием.// ЖНХ, -1985, -Т.30, N5, 1985, -С. 1133-1137.
37. Вербецкий В.Н., Довыборов Н.А., Семененко К.Н. Электропроводность композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и $LaNi_5$.// Вестник МГУ, серия 2, Химия, -1985, -Т.25, N4, -С. 413-418.
38. Поруцкий С.Г., Жураковский Е.А., Митрохин С.В., Вербецкий В.Н., Трефилов В.И. Особенности строения валентной зоны гидридов фаз Лавеса с повышенной

- аккумулирующей способностью по водороду.// ДАН СССР, -1985, -Т.283, N6, -С. 1347-1350.
39. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Алыев Б.И., Гигнадзе А., Курбанов Т.Х. Взаимодействие с водородом сплавов магний-празеодим и магний-неодим.// Азербайджанский химический журнал, -1985, -N5, -С. 108-110.
 40. Вербецкий В.Н., Звуков Д.Н., Каюмов Р.Р., Семенов К.Н. Взаимодействие с водородом сплавов титан-железо-церий.// Деп.ВИНИТИ, Ред.ж. Вестник МГУ, -1986, N7736-В-86, 15 С.
 41. Вербецкий В.Н., Бурнашева В.В., Звуков Д.Н., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Троицкая С.Л. Взаимодействие сплавов титан-железо с водородом.// Деп.ВИНИТИ, Ред.ж. Вестник МГУ, -1986, N7736-В-86. 16 С.
 42. Довыборов Н.А., Олейников Н.Н., Семенов К.Н., Вербецкий В.Н. Исследование кинетики абсорбции водорода ИМС LaNi_5 .// Деп.ВИНИТИ. Вестник МГУ, Химия, -1985., N1222-85, 23 С.
 43. Вербецкий В.Н., Пильченко В.А., Олейников Н.Н., Семенов К.Н. Изучение кинетики реакции взаимодействия с водородом ИМС LaNi_{5+x} ($x=0.06$ и 0.18).// Деп.ВИНИТИ, Вестник МГУ, Химия, -1986, N1998-В-86, 17 С.
 44. Вербецкий В.Н., Пильченко В.А. Кинетика взаимодействия с водородом $\text{LaNi}_{4.9}$.// Вестник МГУ, сер. химия, Деп.ВИНИТИ, -1988, N4940-В-88. 13 С.
 45. Вербецкий В.Н., Клямкин С.Н., Алыев Б.И., Мовлаев Э.А. Микроскопическое исследование взаимодействия с водородом сплавов магний-РЗМ-алюминий.// Изв.АН.СССР, Металлы, -1986, -N3, -С. 189-193.
 46. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Пильченко В.А. Взаимодействие с водородом ZrMo_2 при низких температурах.// Вестник МГУ, 2, Химия, -1986, -Т.27, N3, -С. 332-333.
 47. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Клямкин С.Н. Влияние гидрида РЗМ на взаимодействие магния с водородом.// Изв.АН СССР, Металлы, -1987, -N2, -С. 220-222.
 48. Вербецкий В.Н., Клямкин С.Н. Исследование гидрирования сплавов Mg-15\%La и Mg-15\%Ce .// Изв.АН.СССР, Металлы, -1987, -N3, -С. 191-194.
 49. Вербецкий В.Н., Клямкин С.Н. Взаимодействие LaMg_2 с водородом.// Изв.АН СССР, Неорг. материалы, -1987, -Т.23, N8, -С. 1303-1306.
 50. Антонова М.М., Сапожникова А.Б., Рохлин Л.Л., Вербецкий В.Н., Клямкин С.Н. Особенности гидрирования композиционных материалов на основе титана и магния.// Порошковая металлургия, -1987, -N3, -С. 61-66.
 51. Кулиев С.И., Клямкин С.Н., Вербецкий В.Н., Гасан-заде А.А., Семенов К.Н. Взаимодействие с водородом сплавов магний-мишметалл-никель.// Изв.АН СССР, Металлы, -1988, -N1, -С. 173-176.
 52. Бурнашева В.В., Звуков Д.Н., Вербецкий В.Н., Семенов К.Н. Система Ce-Ti-Fe .// Вестник МГУ, Серия 2, Химия, -1988, -Т.29, N1, -С.105-106.
 53. Вербецкий В.Н., Сиротина Р.А., Савченкова А.П., Серкова М.А. Калориметрическое исследование систем TiFe-H и $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.94}\text{V}_{0.1}\text{-H}$.// Известия АН СССР, Металлы, -1988, -N4, -С. 208-211.
 54. Григорьев Ю.П., Вербецкий В.Н., Саламова А.А. Расчет дисперсности порошков ИМС, получаемых в процессе многократной абсорбции водорода.// Вестник МГУ, сер. Химия, Деп.ВИНИТИ, -1988, N4939-В-88. 10 С.
 55. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Мовлаев Э.А., Гарибов А.А. Взаимодействие с водородом сплавов скандия с цирконием.// Ж. неорг. химии, -1989, -Т.33, N3, -С. 795-797.

56. Вербецкий В.Н., Савченкова А.П., Сытников А.Н. Взаимодействие CeMg_2 с водородом.// Изв. АН СССР, Неорг. материалы, -1989, -Т.25, N1, -С. 34-37.
57. Вербецкий В.Н., Саламова А.А., Семенов К.Н. Влияние циклов абсорбция-десорбция водорода на дисперсность порошков ИМС.// Изв. АН СССР, Металлы, -1989, -N1, -С. 196-201.
58. Клямкин С.Н., Вербецкий В.Н., Семенов К.Н. Гидрирование магния в присутствии гидрида РЗМ.// Изв. АН СССР, Металлы, -1989, -N2, -С. 182-187.
59. Вербецкий В.Н., Саламова А.А., Семенов К.Н. Изучение количественных закономерностей гидридного диспергирования ИМС и сплавов.// В сб. "Химия неорганических гидридов", М., Наука, -1990, -С. 240-248.
60. Клямкин С.Н., Вербецкий В.Н. Механизм взаимодействия с водородом магниевых сплавов содержащих РЗМ.// В сб. "Химия неорганических гидридов", М., Наука, -1990, -С. 249-256.
61. Митрохин С.В., Зиневич С.Ю., Вербецкий В.Н. Взаимодействие в системах $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cr}_2\text{-H}_2$.// В сб. "Химия неорганических гидридов", М., Наука, -1990, -С. 256-262.
62. Вербецкий В.Н., Мовлаев Э.А. Взаимодействие водорода со сплавами Ti-W-Ta.// Изв. АН СССР, Металлы, -1990, -N6, -С. 44-46.
63. Вербецкий В.Н., Сиротина Р.А. Калориметрическое исследование системы Ta-H.// Изв. АН СССР, Металлы, -1990, -N4, -С. 195-198.
64. Вербецкий В.Н., Мовлаев Э.А. Гидрирование сплавов титана с вольфрамом.// Изв. АН СССР, Неорганические материалы, -1990, -Т.26, N11, -С. 2305-2308.
65. Вербецкий В.Н., Саламова А.А. Взаимодействие в системе $\text{SmCo}_5\text{-H}_2$ при низких температурах.// Изв. АН СССР, Неорганические материалы, -1990, -Т.26, N2, -С. 289-291.
66. Porutsky S.G., Zhurakovsky E.A., Verbetsky V.N., Semenenko K.N., Vakuma O.S. Electronic structure of Mg_2FeH_6 and Mg_2CoH_5 hydrides.// Solid State Commun, -1990, -V.74, N7, -P. 551-553.
67. Кандалова Н.В., Вербецкий В.Н. Синтез гидридов Mg_2OsH_6 и Ca_2OsH_6 .// Вестник МГУ, Серия 2, Химия, -1991, -Т.32, N4, -С. 419-420.
68. Вербецкий В.Н., Мовлаев Э.А. Взаимодействие с водородом сплавов гафния со скандием.// ЖНХ, -1991, -Т.36, N6, -С. 1377-1379.
69. Клямкин С.Н., Кандалова Н.В., Вербецкий В.Н., Семенов К.Н. Синтез тернарных гидридов в системах Mg-Yb-H_2 и Mg-Er-H_2 .// ЖНХ, -1991, -Т.36, N1, -С. 215-219.
70. Вербецкий В.Н., Каюмов Р.Р., Семенов К.Н. Взаимодействие с водородом двойных соединений La, Ce, Er, с никелем.// Изв. АН СССР, Металлы, -1991, -N6, -С. 179-183.
71. Вербецкий В.Н., Мовлаев Э.А. Взаимодействие водорода со сплавами Ti(Zr)-Pb-Me.// Изв. АН СССР, Металлы, -1991, -N3, -С. 37-39.
72. Вербецкий В.Н., Каюмов Р.Р., Семенов К.Н. Взаимодействие с водородом с сплава Ti_4Fe . / Изв. АН СССР, Металлы, -1991, -N1, -С. 199-201.
73. Митрохин С.В., Вербецкий В.Н., Семенов К.Н. Влияние примесей на водородсорбционные характеристики сплава $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.94}\text{V}_{0.1}$.// ЖОХ, -1991, -Т.61, N4, -С. 785-789.
74. Яргысь В.В., Митрохин С.В., Вербецкий В.Н., Семенов К.Н. Кристаллическая структура $\text{TiFe}_{1.16}\text{V}_{0.84}\text{D}_{1.9}$.// ЖНХ, -1992, -Т.37, N1, -С. 32-38.
75. Яковлева Н.А., Вербецкий В.Н. Калориметрическое изучение реакции гидрирования Ce_3Al .// Вестник МГУ, Серия 2, Химия, -1992, -Т.33, N5, -С. 516-519.

76. Сиротина Р.А., Каюмов Р.Р., Вербецкий В.Н. Калориметрическое исследование взаимодействия ErNi с водородом.// Вестник МГУ, Серия 2, Химия, -1992, -Т.33, N6, -С. 597-599.
77. Porutsky S.G., Mogilevsky S.A., Mitrokhin S.V., Verbetsky V.N.. X-ray emission study of bonding states in TiFeH_x hydrides.// Solid State Comm., -1992, -V.84, -P. 389-392.
78. Клямкин С.Н., Карих А.А., Демидов В.А., Вербецкий В.Н. Термодинамическое исследование систем $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ и $\text{TiMn}_2\text{-H}_2$ в области давлений до 200 МПа.// Неорган.материалы, -1993, -Т.29, N9, -С. 1233-1237.
79. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. Interaction of intermetallic compounds with hydrogen at pressures up to 250 МПа: $\text{LaCo}_{5-x}\text{Mn}_x\text{-H}_2$ and $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ systems.// J.Alloys. Comp., -1993, -V.194, -P. 41-45.
80. Mitrokhin S.V., Verbetsky V.N., Kaumov R.R., Hong Cunmao, Zhang Yufen. Hydrogen absorption of TiFe-based Ti-Fe-V-Mn alloys.// J.Alloys. Comp., -1993, -V.199, -P. 155-460.
81. Митрохин С.В., Семенов К.Н., Вербецкий В.Н. Кинетика взаимодействия $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.94}\text{V}_{0.1}$ с водородом.// Металлы, -1993, -N1, -С. 146-150.
82. Клямкин С.Н., Демидов В.А., Вербецкий В.Н. Система $\text{TiCr}_{1.8}\text{-H}_2$ при давлении водорода до 2000 атм.// Вест. МГУ, Серия 2, Химия, -1993, -Т.34, N4, -С. 412-416.
83. Каюмов Р.Р., Сиротинкин С.П., Вербецкий В.Н. Поведение гидрида ErNi в условиях высоких давлений.// Вест. МГУ, Серия 2, Химия, -1993, -Т.34, N5, -С. 511-512.
84. Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Сиротинкин С.П. Рентгенографическое исследование гидридных фаз в системе $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.94}\text{V}_{0.1}\text{-H}_2$ под высоким давлением.// Вест. МГУ, Серия 2, Химия, -1993, -Т.34, N5, -С. 512-515.
85. Sirotnina R.A., Mitrokhin S.V., Zakharova M.A., Verbetsky V.N. Calorimetric investigation of multicomponent laves phase interaction with hydrogen and deuterium.// J.Alloys. Comp., -1993, -V.202, -P. 41-45.
86. Mitrokhin S.V., Verbetsky V.N., Hong Cunmao., Zhang Yufen. Hydriding characteristics of TiFe-based Ti-Fe-V-Mn alloys.// J. Phys. Chem. -1993, -V.181, -P. 283-287.
87. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N., Demidov V.A. Formation and decomposition thermodynamics of hydride in the $\text{TiMn}_2\text{-H}_2$ system under pressure of 2000 atm.// J. Alloys. Compounds., -1994, -V.205, -P. L1-L2.
88. Мовлаев Э.А., Сиротинкин С.П., Вербецкий В.Н. Гидрогенолиз ZrNiH_3 в условиях высоких давлений.// Вест. МГУ, Серия 2, Химия, -1994, -Т.35, N3, -С. 285-286.
89. Сиротина Р.А., Вербецкий В.Н. Калориметрическое исследование взаимодействия в системе $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{CrFe-H}_2$.// Неорган.материалы, -1994, -Т.30, N2, -С. 197-200.
90. Сиротина Р.А., Вербецкий В.Н. Исследование взаимодействия сплава $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}$ с водородом калориметрическим методом.// Вест. МГУ, Серия 2, Химия, -1995, -Т.36, N1, -С. 70-73.
91. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N., Karikh A.A. Thermodynamic peculiarities of CeNi_3 hydrides with high dissociation pressure.// J.Alloys. Comp., -1995, -V.231, -P. 479-482.
92. Вербецкий В.Н., Мовлаев Э.А. Превращения гидридов ZrCo и Zr_2Co в условиях высоких давлений.// Вест. МГУ, Серия 2, Химия, -1996, -Т.37, N1, -С. 91-92.
93. Митрохин С.В., Шлычков А.П., Вербецкий В.Н. Взаимодействие с водородом соединений диспрозия, гольмия, и эрбия.// Вест. МГУ, Серия 2, Химия, -1996, -Т.37, N3, -С. 294-297.
94. Менушенков В.П., Саламова А.А., Вербецкий В.Н. Взаимодействие $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ с водородом и азотом.// Металлы, -1996, -N1, -С. 95-99.

95. Сиротина Р.А., Умеренко Е.А., Вербецкий В.Н. Калориметрическое исследование взаимодействия интерметаллического соединения $ZrCrFe$ с водородом.// Неорганические материалы, -1996, -Т.32, -С. 710-714.
96. Verbetsky V.N., Sirotnina R.A., Umerenko E.A. Absorption of hydrogen by $MmNi_5$ alloys.// Int. J. Hydrogen Energy, -1996, -V.21, N11/12, -P.935-938.
97. Mitrokhin S.V., Verbetsky V.N. Titanium based Laves phase hydrides with high dissociation pressure.// Int. J. Hydrogen Energy, -1996, -V.21, N11/12, -P. 981-983.
98. Andreenko A.S., Verbetsky V.N., Nikitin S.A., Perov N.S., Salamova A.A., Scourski Yu.V., Tristan N.V., Jakovlev V.I. Hydrogenation effect on the Curie temperatures of amorphous (Tb/Dy)-Co alloys.// Int.J.Hydrogen Energy, -1996, -V.21, N11/12, -P. 945-947.
99. Mitrokhin S.V., Verbetsky V.N. Titanium-based Laves phase hydrides with high dissociation pressure.// Int.J.Hydrogen Energy, -1997, -V.22, N2/3, -P. 219-222.
100. Nikitin S.A., Verbetsky V.N., Ovchenkov E.A., Salamova A.A. Magnetic properties and interaction of Er_3Ni with hydrogen and nitrogen.// Int.J.Hydrogen Energy, -1997, -V.22, N2/3, -P. 255-257.
101. Fyodorov V.A., Alisov S.I., Chubrikov V.S., Chernyshov V.M, Verbetsky V.N., Sirotnina R.A., Umerenko E.A. Development of production technology of intermetallic compounds on base of rare-earth-Ni for hydrogen accumulators.// Int.J.Hydrogen Energy, -1997, -V.22, N2/3, -P. 225-231.
102. В.Н.Вербецкий, Е.А.Умеренко, Р.А.Сиротина. Влияние состава сплава $MmNi_{5\pm\delta}$ на характер их взаимодействия с водородом // Металлы, -1997, -N2, -С. 143-147.
103. Mitrokhin S.V., Verbetsky V.N. Ti-based Laves phase hydrides with high dissociation pressures.// Proc. Int. Symp. M-H systems - Fundamentals and Applications, Les Diablerets, Switzerland, -1996, J.Alloys. Compounds, -1997, -V.253-254, N1-2, -P. 201-202.
104. Ivanova T.V., Sirotnina R.A., Verbetsky V.N. Calorimetric study of hydrogen interaction with $LaNi_{3.92}Al_{0.98}$.// Proc. Int. Symp. M-H systems - Fundamentals and Applications, Les Diablerets, Switzerland, -1996, J.Alloys. Compounds, -1997, -V.253-254, N1-2, -P. 210-211.
105. S.A.Nikitin, E.A.Ovchenkov, A.A.Salamova, V.N.Verbetsky. Effect of interstitial hydrogen and nitrogen on the magnetocrystalline anisotropy of Y_2Fe_{17} .// J. Alloys and Compounds, -1997, -V.260, -P.5-6.

10.2. Авторские свидетельства.

1. Семененко К.Н., Варшавский И.Л., Шатров Е.В., Митрохин С.В., Зонтов В.С., Вербецкий В.Н. / Состав для аккумуляирования водорода. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1979, N722018.
2. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Варшавский И.Л., Шатров Е.В., Гусаров В.В., Митрохин С.В., Зонтов В.С. / Состав для аккумуляирования водорода. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1979, N722021.
3. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Митрохин С.В. / Состав для аккумуляирования водорода / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1981, N894984.
4. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Зонтов В.С. / Состав для аккумуляирования водорода. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1981, N849706.

5. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Кочуков А.В. / Сплав на основе магния для аккумуляирования водорода. / Авторское свидетельство, Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий, 1984, N1082039.
6. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Довыборов Н.А., Ионов С.Г. / Способ измерения содержания водорода в водородпоглощающих сплавах. / Авторское свидетельство, Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий., 1984, N1089498.
7. Бурдина К.П., Вербецкий В.Н., Полушкин К.Н., Семененко К.Н., Калашников Я.А./ Катализатор для синтеза кубического нитрида бора. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1984, N1111305.
8. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Кулиев С.И., Курбанов Т.Х., Гасан-Заде А.А. / Состав для аккумуляирования водорода. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1984, N1134538.
9. Митрохин С.В., Кулиев С.И., Клямкин С.Н. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н. / Состав для аккумуляирования водорода и способ его приготовления. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1984, N1142440.
10. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Клямкин С.Н., Кулиев С.И./ Состав для аккумуляирования водорода. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1984, N1142441.
11. Бакиров М.Я., Гарибов А.А., Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Джафаров А.Д. / Способ получения водорода / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1985, N1166452.
12. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Кулиев С.И., Клямкин С.Н., Фридман Г.И. / Способ аккумуляирования водорода. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1985, N1195586.
13. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Кулиев С.И., Клямкин С.Н. / Сплав для аккумуляирования водорода. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1985, N1207087.
14. Гиоев Э.В., Катаев Р.С., Семененко К.Н., Саламова А.А., Вербецкий В.Н. / Способ получения многокомпонентных сплавов-абсорбентов водорода. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1988, N1396628.
15. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Бушуев Ю.Г., Лукин А.А., Бурнашева В.В., Катаев Р.С., Фокин В.Н., Саламова А.А. / Способ получения магнитов на основе РЗМ. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1988, N1457277.
16. Мовлаев Э.А., Маркушкин Ю.Е., Семененко К.Н., Вербецкий В.Н./ Авторское свидетельство. / Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1988, N1432946.
17. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Клямкин С.Н., Кулиев С.И. / Сплав для аккумуляирования водорода. / Авторское свидетельство, Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий. 1987, N1322640.
18. Вербецкий В.Н., Семененко К.Н., Мовлаев Э.А., Гарибов А.А./ Сплав для аккумуляирования водорода. / Госкомитет СССР по делам изобретений и открытий, 1987, N1332724.
19. Вербецкий В.Н., Семененко К.Н., Саламова А.А., Бурнашева В.В. Способ диспергирования гидридообразующих металлов и их сплавов./ Госкомитет по

- изобретениям и открытиям при Госкомитете СССР по науке и технике, 1990, N1619568.
20. Вербецкий В.Н., Семенов К.Н., Зонтов В.С., Попенко В.И., Звуков Д.Н., Митрохин С.В. / Способ удаления воды и кислорода из инертных газов. / Госкомитет по изобретениям и открытиям при Госкомитете СССР по науке и технике, 1991, N1678439.

10.3. Тезисы докладов на научных конференциях.

1. В.Н.Вербецкий, Я.А.Калашников, К.Н.Семенов "Воздействие высоких давлений на гидриды металлов и интерметаллических композиций"-III Всес. совещание "Синтез и физико-химические свойства гидридов переходных металлов", Москва, 1978 г. -С.16.
2. К.Н.Семенов, В.В.Бурнашева, В.Н.Вербецкий "Физико-химические аспекты аккумулярования водорода металлами и ИМС" XII-ый Менделеев. съезд по общей химии и прикл. химии", Реф. докл. и сообщ. N3, М. 1981, -С.186.
3. А.Н.Сытников, В.Н.Вербецкий, К.Н.Семенов "Взаимодействие сплавов систем магний-РЗМ с водородом" Защита воздушного бассейна от загрязнения токсичными выбросами транспортных средств, Харьков, 1981, -С.144-145.
4. А.П.Савченкова, Р.А.Сиротина, В.Н.Вербецкий, К.Н.Семенов "Калориметрическое и микрокалориметрическое исследование взаимодействия ИМС типа АВ₅ с водородом" IX Всес. конф. по калориметрии и хим. термодинамике, Тбилиси, 1982, -С.59.
5. К.Н.Семенов, О.А.Петрий, И.И.Коробов, В.Н.Вербецкий, Н.А.Довыборов "Композиционные материалы на основе гидридов ИМС" VI Всес. совещ. по физико-химическому анализу, М. Наука, 1983, -С.227.
6. С.Н.Клямкин, В.Н.Вербецкий, К.Н.Семенов "Применение магниевых сплавов для аккумулярования водорода" Альтернативные источники энергии, НРБ, Приморско, 1983, -С.16-17.
7. В.Н.Вербецкий "Аккумулярование водорода сплавами и ИМС" Всес. совещ. Аккумулярование энергии и пути повышения эффективности работы электростанций и экономии энергии, М, ВДНХ, 1985, -С.106.
8. С.Г.Поруцкий, Е.А.Жураковский, С.В.Митрохин, В.Н.Вербецкий "Электронное строение гидридов ИМС со структурой фаз Лавеса" IV Всес. совещ. по квантовой химии, Свердловск, 1986, -С.89.
9. О.С.Бакума, В.Н.Вербецкий, К.Н.Семенов "Синтез гидрида Mg₂NiH₄ в условиях высокого давления" Всес. совещ. Применение высоких давлений для получения новых материалов и создания интенсивных процессов химических технологий, М, 1986, ч.1, -С.85.
10. С.В.Митрохин, С.Ю.Зиневич, В.Н.Вербецкий "Взаимодействие в системах Ta_xZr_{1-x}M₂-H₂" IV Всес. совещ. Химия гидридов, Душанбе, 1987, -С.83.
11. В.Н.Вербецкий, С.Н.Клямкин "Механизм взаимодействия с водородом магниевых сплавов, содержащих редкоземельные металлы", там же, -С.84.
12. В.Н.Вербецкий, А.А.Саламова, К.Н.Семенов "Изучение количественных закономерностей гидридного диспергирования ИМС" там же, -С.121.
13. В.Н.Вербецкий, Р.Р.Каюмов, К.Н.Семенов "Преобразование гидридов на основе ИМС LnNi в условиях высоких давлений" III Всес. совещ. по химии высоких давлений, М, 1990, -С.33.
14. С.Н.Клямкин, В.Н.Вербецкий, К.Н.Семенов, А.А.Карих "Взаимодействие ИМС сводородом при давлении до 2500 атм." там же, -С.34.

15. А.Ф.Волков, А.П.Кузин, С.В.Митрохин, В.Н.Вербецкий "Перспективы комплексного использования металлических диффузионных мембран и металлгидридов для получения особо чистого водорода" Всес. научн. техн. семинар "Техноэкология-91", Донецк, 1991, -С.56.
16. Р.Р.Каюмов, В.Н.Вербецкий "Твердофазный синтез в системе $\text{LnH}_3\text{-Ni}$ в условиях высоких давлений" V Всес. конф. Химия гидридов, Душанбе, 1991, -С.119.
17. С.Н.Клямкин, В.Н.Вербецкий, А.А.Карих "Взаимодействие ИМС AB_5 с водородом при давлении до 2500атм.", там же, -С.121.
18. В.Н.Вербецкий, С.Р.Богдановский "Селективное поглощение водорода из газовых смесей", там же, -С. 123.
19. S.V.Mitrokhin, V.N. Verbetsky "Characteristics of FeTi-based Ti-Fe-V-Mn Alloy" Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications, Sweden, 1992, P1.95.
20. В.П.Менушенков, А.С.Лилеев, В.Н.Вербецкий, А.А.Саламова, А.А.Боброва "Особенности получения и свойства гидридов и нитридов на основе соединения $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ " XI Всеросс. конф. по постоянным магнитам, Суздаль, 1994, -С.13.
21. E.Movlaev, V.Verbetsky "Transformations of Zr-Based Intermetallic Hydride at High Hydrostatic Pressure" Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications, Japan, 1994, WeP5.
22. S.Mitrokhin, V.Verbetsky "Hydrogen Interaction with RCuAl , where R-Ho,Er,Dy"-там же, WeP6.
23. V.Verbetsky "The Synthesis and Properties of Hydrides at High Gaseous and Static Pressures"-там же, WeP7.
24. R.Sirotnina, V.Verbetsky "Calorimetric Investigations of Hydrogen Interaction with Laves Phases" -там же, WeP44.
25. A.Salamova, V.Menushenkov, V.Verbetsky "The Interaction Of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ with Hydrogen and Nitrogen"-там же, MoP4.
26. В.П.Менушенков, В.Н.Вербецкий, А.А.Саламова, А.А.Боброва "Магнитные свойства и структура магнитотвердых порошков $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ полученных с использованием гидридного диспергирования и механического измельчения "Межд. конф. по электротехническим материалам и компонентам, Крым, 1995, -С.75.
27. А.А.Боброва, В.П.Менушенков, В.Н.Вербецкий "Взаимодействие с водородом ИМС состава R_4Co_3 и R_3Ni_2 " Межд. конф. Водородное материаловедение и химия гидридов металлов, Украина, 1995, -С.54.
28. С.В.Митрохин, В.Н.Вербецкий "Гидриды фаз Лавеса на основе титана с необычно высоким давлением диссоциации", там же, -С.164.
29. В.Н.Вербецкий, С.Н.Клямкин, А.Ю.Коврига, А.П.Беспалов "Взаимодействие водорода с ИМС RNi_5 при высоком давлении", там же, -С.91.
30. Е.А.Умеренко, Р.А.Сиротина, В.Н.Вербецкий "Сорбционные свойства сплавов на основе MmNi_5 ", там же, -С.105.
31. А.С.Андреев, В.Н.Вербецкий, Н.С.Петров, А.А.Саламова, Н.В.Тристан "Влияние гидрирования на магнитные свойства аморфных сплавов РЗМ с кобальтом", там же, -С.119.
32. Э.А.Мовлаев, В.Н.Вербецкий "Исследование взаимодействия в системе $\text{CaH}_2\text{-Ni}$ в условиях высоких квазигидростатических давлений", там же, -С.90.
33. С.В.Митрохин, В.Н.Вербецкий "Гидриды фаз Лавеса на основе титана с необычно высоким давлением диссоциации", Межд.конф. "Водородная обработка материалов", Донецк, 1995, -С.47.

34. С.А.Никитин, В.Н.Вербецкий, Е.А.Овченков, А.А.Саламова. "Взаимодействие с водородом и азотом и магнитные свойства интерметаллида Er_3Ni ", там же, -С.56.
35. Р.А.Сиротина, Е.А.Умеренко, В.Н.Вербецкий. "Калориметрическое исследование системы ZrCrFe-H_2 при высоких температурах", там же, -С.57.
36. В.А.Федоров, В.М.Чернышов, С.И.Алисов, Р.А.Сиротина, Е.А.Умеренко, В.Н.Вербецкий. "Разработка технологии изготовления ИМС на основе РЗМ-никель для водородных аккумуляторов". там же, -С.58.
37. V.N.Verbitsky, E.A.Movlaev "The Synthesis and the Transformations of Hydrides under High Quasihydrostatic Pressure" Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications, Switzerland, 1996, F1:04o.
38. A.Yu.Kovriga, S.N.Klyamkin, V.N.Verbitsky, V.V.Trubitsin, E.A.Ovchenkov and V.A.Yartys "New Phase Transformations in $\text{TiCr}_2\text{-H}_2$ and $\text{ErNi}_3\text{-H}_2$ Systems"-там же, F1:07o.
39. S.V.Mitrokhin, V.N.Verbitsky "Ti-based Laves Phase Hydrides with Mgh Dissociation Pressure"-там же, F1:08o.
40. T.V.Ivanova, R.A.Sirotina, V.N Verbitsky "Calorimetric Study of the Interaction of Hydrogen with $\text{LaNi}_{3.92}\text{Al}_{0.98}$ " -там же, F1:31p.
41. В.Н.Вербецкий, Н.В.Кандалова "Взаимодействие с водородом соединений MgCuLa и MgCuCe " 5-я Межд. конф. Водородное материаловедение и химия гидридов металлов, Украина, 1997, -С.33.
42. Т.В.Иванова, В.Н.Вербецкий "Изучение взаимодействия водорода с LaNi_3Mn_2 калориметрическим методом", там же, -С.141.
43. В.А.Федоров, С.И.Алисов, В.Н.Вербецкий, Т.В.Иванова "Электрохимические и термодинамические свойства системы $\text{MmNi}_{3.5}\text{T}_{1.5}\text{-H}_2$, там же, -С.142.
44. В.Н.Вербецкий, С.В.Митрохин, В.А.Федоров, С.И.Алисов "Влияние углерода, содержащегося в мишметалле, на сорбционные характеристики сплавов типа MmNi_5 ", там же, -С.143.
45. А.Ю.Коврига, В.Н.Вербецкий, В.А.Яртысь, С.Н.Клямкин, В.Н.Кулешов "Синтез новых гидридных фаз на основе ИМС структурного типа Mo_2NiB_2 ", там же, -С.153.
46. С.Н.Клямкин, А.Ю.Коврига, В.Н.Вербецкий "Влияние замещения на образование ОЦК и ГЦК гидридных фаз в системе (С14) $\text{TiCr}_2\text{-H}_2$ ", там же, -С.155.
47. А.А.Саламова, В.Н.Вербецкий, С.А.Никитин, Е.А.Овченков "Взаимодействие с водородом и азотом ИМС состава R_3T и магнитные свойства образующихся гидридов и нитридов", там же, -С.172.
48. В.Н.Вербецкий, О.А.Петрий, С.Я.Васина, А.П.Беспалов "Электродные материалы на основе водородсорбирующих сплавов AB_2 , где А- Ti, Zr, В - V, Ni, Cr", там же, -С.252.
49. S.V.Mitrokhin, V.N Verbitsky, A.G.Friedman "Application Properties Of AB_2 -type Hydrogen-Absorbing Alloys" Int. Symp. Hydrogen Power, Theoretical and Engineering Solutions, Norway, 1997, -P.43.

Выражаю искреннюю благодарность всем сотрудникам и аспирантам лаборатории, принимавшим участие в выполнении этой работы.

Автор глубоко признателен сотрудникам кафедры за поддержку, без которой настоящая работа не была бы завершена.