

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.S-, 81.30.Bx, 81.40.Ef, 81.70.Jb, 81.70.Pg, 88.30.rd

## **Влияние V на структуру и фазовый состав эвтектического сплава $Ti_{0,475}Zr_{0,3}Mn_{0,225}$**

В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, В. И. Ничипоренко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии с использованием энергодисперсионного анализа EDAX, рентгеновского фазового и дифференциального термического анализов изучено влияние частичной замены ванадием компонентов эвтектического сплава 47,5 Ti–30 Zr–22,5 Mn на его структуру, фазовый и химический состав. Установлено, что легирование приводит к повышению температуры плавления эвтектической составляющей, к увеличению объёмной доли  $\beta$ -фазы, к снижению содержания Mn в  $\lambda$ -фазе, а также сдвигает границу области гомогенности интерметаллида  $(Ti,Zr)(Mn,V)_2$  в сторону титана.

Методами оптичної та сканівної електронної мікроскопії з використанням енергодисперсійного аналізу EDAX, Рентгенового фазового та диференційного термічного аналізів вивчено вплив часткової заміни ванадієм компонентів евтектичного сплаву 47,5 Ti–30 Zr–22,5 Mn на його структуру, фазовий і хімічний склад. Встановлено, що легування призводить до підвищення температури топлення евтектичної складової, до збільшення об'ємної частки  $\beta$ -фазы, до пониження вмісту Mn у  $\lambda$ -фазі, а також зсуває межу області гомогенності інтерметаліду  $(Ti,Zr)(Mn,V)_2$  у бік титану.

The influence of partial substitution of components of the 47.5 Ti–30 Zr–22.5 Mn eutectic alloy with vanadium on the alloy structure, phase and chemical composition is studied by means of the optical and scanning electron microscopy with using energy-dispersive EDAX analysis, X-ray phase and differential thermal analyses. As revealed, the alloying with vanadium leads to increase of the temperature of the eutectic melting, increase of the  $\beta$ -phase volume fraction, and decrease of the Mn content in  $\lambda$ -phase, and also shifts the boundary of a homogeneity region of the intermetallic  $(Ti,Zr)(Mn,V)_2$  compound towards titanium.

**Ключевые слова:** эвтектические сплавы, интерметаллид, твёрдый раствор, термическая обработка.

(Получено 20 февраля 2014 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Использование в качестве аккумуляторов водорода эвтектических сплавов на основе системы Ti–Zr–Mn, состоящих из ОЦК-твердого раствора  $\beta$ -(Ti,Zr,Mn) с высокой водородной емкостью и фазы Лавеса (Ti,Zr)Mn<sub>2</sub>, для которой характерны приемлемые при эксплуатации рабочие температуры и легкость активации поверхности, приводит как к существенному увеличению сорбционной емкости, так и улучшению кинетических и термодинамических параметров процессов гидрирования и дегидрирования за счет объединения преимуществ каждой из фаз [1, 2]. Кроме того, благодаря механизму эвтектической кристаллизации, в сплаве автоматически реализуется требование минимально возможного содержания марганца в интерметаллиде и образуется чрезвычайно разветвленная система межфазных границ, что также позволяет повысить водородоёмкость и скорость растворения водорода в материале в монолитном состоянии [3–5].

Водородоёмкость и кинетические параметры процесса гидрирования фазы Лавеса типа AB<sub>2</sub> (равновесное давление, температура сорбции и десорбции, скорость реакции, плато давления, условия активации) можно контролировать путем замещения как компонента B — в случае системы Ti–Fe–Mn [6, 7], так и компонента A — в случае системы Ti–Zr–Mn [2, 8, 9].

Однако сорбционные свойства возможно улучшить за счет легирования не только фазы Лавеса, но и ОЦК-твердого раствора ( $\beta$ -фазы). Титановые сплавы с термодинамически устойчивой  $\beta$ -фазой можно получить на основе систем, в которых легирующие элементы имеют объёмно-центрированную кубическую решетку при комнатной температуре и образуют с  $\beta$ -Ti непрерывный ряд твердых растворов [10]. К таким элементам относятся ванадий, молибден, ниобий, тантал. При исследовании процессов гидрирования сплавов системы Ti–V [11] установлено, что в интервале концентраций ванадия 0,25–5 ат.% существует возможность получения гидридов с повышенной сорбционной емкостью  $H/Me \cong 2,18$  (4,28% масс.) за счет роста количества дефектов кристаллического строения в результате фазовых превращений  $\delta \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta$ . К тому же по данным [12–15], легирование ванадием улучшает сорбционные свойства и интерметаллидов системы Ti–Zr–Mn.

Учитывая, что ванадий является  $\beta$ -стабилизатором для титановых сплавов, а с цирконием образует фазу Лавеса типа AB<sub>2</sub>, при частичной замене компонентов эвтектического сплава на основе системы Ti–Zr–Mn должно произойти его распределение между со-

ставляющими эвтектики, а в интерметаллиде — замещение как компонента *A*, так и компонента *B*. Цель данного исследования заключается в установлении влияния легирования ванадием эвтектического сплава  $Ti_{0,475}Zr_{0,3}Mn_{0,225}$  на его структуру, химический и фазовый составы, а также на характер фазовых равновесий в частичной системе  $Ti-TiMn_2-ZrMn_2-Zr$ .

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплавы изготовлены в электродуговой лабораторной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на охлаждаемой медной подине путем шестикратного переплава в среде очищенного аргона с использованием в качестве исходных компонентов титана йодидного чистотой — 99,95%, циркония йодидного — 99,975%, ванадия электролитического — 99,9%, марганца электролитического — 99,9%.

Исследования выполняли на образцах в литом и отожженном состояниях. Отжиг осуществляли в печи СНВЛ-1.3.1/16М2 в вакууме  $10^{-3}$  Па при скорости нагрева  $\cong 20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Температура изотермической выдержки  $900^\circ\text{C}$  была выбрана такой, чтобы обеспечить максимальную скорость диффузии компонентов сплава, и при этом не допустить его оплавления. Особенность данного режима термической обработки — выполнение ее в 2 этапа, каждый из которых включал нагрев, изотермическую выдержку в течение 30 часов (I этап) и 40 часов (II этап) с последующим охлаждением (суммарная продолжительность  $\cong 70$  часов). После каждого этапа методом оптической микроскопии исследовали изменение микроструктуры сплава в процессе отжига.

Кристаллическую структуру и параметры решеток определяли методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М со стандартным гониометром ГУР-8 в монохроматизированном  $FeK_\alpha$ -излучении путем съемки как плоских монокристаллических, так и порошковых образцов. Линии дифрактограмм были индцированы с использованием базы данных JCPDS—International Center for Diffraction Data.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) выполнен на термоанализаторе ВДТА-8М3 при скоростях нагрева  $40^\circ\text{C}/\text{с}$  в атмосфере высокочистого гелия с использованием тиглей из  $Y_2O_3$ . Температуры солидуса и ликвидуса определялись с точностью до  $\pm 7^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что разница между результатами, полученными на литых и отожженных сплавах, находилась в пределах погрешности измерений.

Металлографические исследования выполнены на оптическом микроскопе «Neophot-32» с увеличением до 2000 и методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-6490 LA.

За основу был взят эвтектический сплав 47,5 Ti–30 Zr–22,5 Mn (здесь и далее составы приведены в ат. %). Принцип легирования заключался в частичной замене каждого из его компонентов на 2 и 5% ванадия. Химический состав сплавов проверен методом рентгеновского флуоресцентного анализа на спектрометре VRA-30 и в пределах погрешности измерения ( $\pm 0,3\%$ ) совпал с номинальным.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты дифференциального термического анализа показали, что для всех исследованных сплавов легирование ванадием приводит к повышению температуры плавления эвтектической составляющей (табл. 1).

По данным [5, 16], в частичной системе Ti–TiMn<sub>2</sub>–ZrMn<sub>2</sub>–Zr поверхность солидуса плавная и имеет минимум при температуре 1050°C, локализованный вдоль линии Ti<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub>–Zr<sub>36</sub>Mn<sub>64</sub>. Разрез, ориентированный вдоль коноды, соединяющей твердый раствор  $\beta$ -(Ti,Zr) с твердым раствором (Ti,Zr)Mn<sub>2</sub>, и проходящий по минимуму поверхности солидуса, можно считать квазибинарным, так как здесь реализуется неинвариантное равновесие. Состав эвтектического сплава 47,5 Ti–30 Zr–22,5 Mn был определен по результатам химического анализа сплава, имеющего самую низкую температуру плавления и наименьшую разницу между  $T_{\text{плав.}}$  (1050°C) и  $T_{\text{крист.}}$  (1065°C). Поэтому малейшее отклонение от исходного состава зако-

ТАБЛИЦА 1. Номинальный состав сплавов и результаты ДТА.

	ат. %				$T_{\text{плав.}}, ^\circ\text{C}$ ( $\pm 7^\circ\text{C}$ )	$T_{\text{крист.}}, ^\circ\text{C}$ ( $\pm 7^\circ\text{C}$ )	
	Ti	Zr	Mn	V	Эвтектика	Пер. кристаллы	Эвтектика
Исходный	47,5	30	22,5	–	1050	–	1065
V → Mn	47,5	30	20,5	2	1060	1130	1080
	47,5	30	17,5	5	1090	1130	1090
V → Zr	47,5	28	22,5	2	1065	–	1095
	47,5	25	22,5	5	1080	–	1100
V → Ti	45,5	30	22,5	2	1065	–	1090
	42,5	30	22,5	5	1080	1130	1095

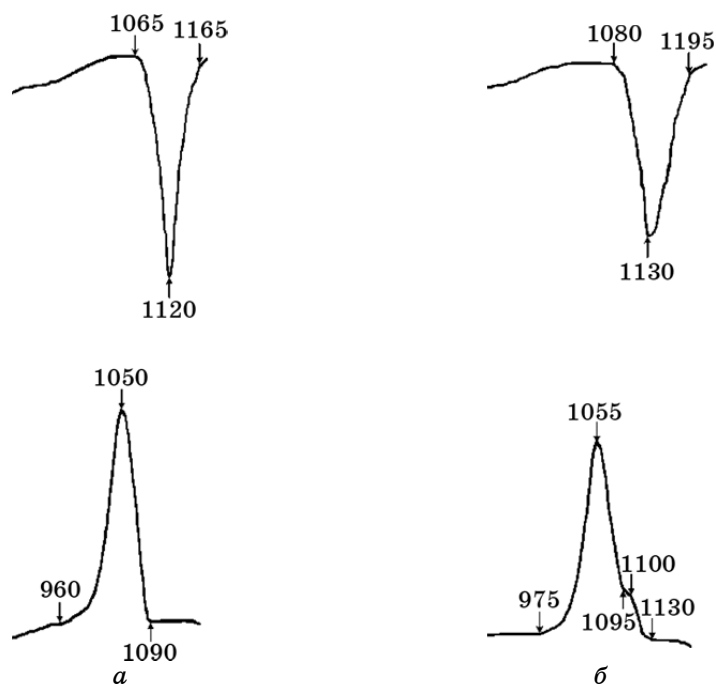
номерно приводит к повышению температуры плавления эвтектики. А увеличение интервала ее плавления до 25–30°C связано с ростом количества компонентов в фазовых составляющих.

Относительно фазового состава последствия частичной замены ванадием определенного компонента эвтектического сплава — разные.

Замена циркония в указанных пределах легирования не приводит к изменению структурного состояния. Сплавы остаются эвтектическими, доказательством чего является отсутствие дополнительных тепловых эффектов на термограммах нагрева и охлаждения, связанных с плавлением (кристаллизацией) первичных кристаллов одной из фаз.

Эвтектическим остается и сплав, в котором произведена замена 2% титана ванадием. Подтверждением этого является наличие только одного теплового эффекта на термограмме (рис. 1, а). Замена 5% титана приводит к появлению на термограмме охлаждения еще одного теплового эффекта, который соответствует кристаллизации первичных кристаллов (рис. 1, б).

Присутствие двух тепловых эффектов на термограммах сплавов, в которых произведена замена 2 и 5% марганца ванадием, тоже



**Рис. 1.** Типичные термограммы литых сплавов с частичной заменой 2% (а) и 5% (б) титана ванадием. Температура указана в °С.

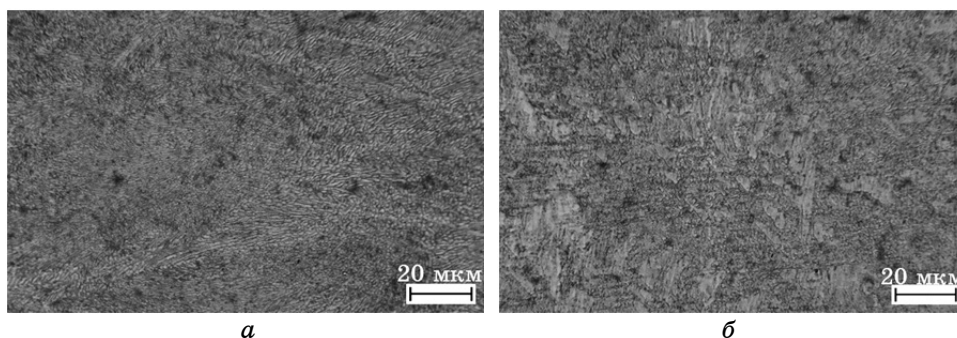
свидетельствует об отклонении их составов от эвтектичности.

Сравнение температур кристаллизации показывает, что во всех случаях при отклонении от эвтектичности, в структуре появляются первичные кристаллы твердого раствора  $\beta$ -(Ti,Zr,Mn,V), а сами сплавы являются доэвтектическими.

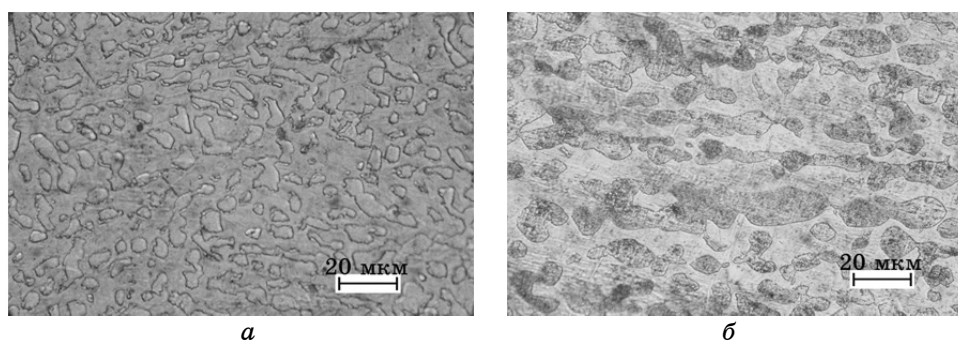
Металлографические исследования подтвердили данные ДТА. Микроструктуры сплавов, в которых выполнена частичная замена 2 и 5% циркония и 2% титана ванадием, типичны для регулярных эвтектик (рис. 2). Как и в нелегированном ванадием сплаве эвтектика, состоящая из твердого раствора и интерметаллида, имеет скелетную структуру, в которой зарождающейся и ведущей эвтектическую кристаллизацию фазой является интерметаллид. Он растет в виде разветвленного остова и образует арматуру колонии. Ведомой фазой является твердый раствор, образующий матрицу колонии. Таким образом, как и в большинстве систем металл-интерметаллид, фазой, зарождающейся и ведущей эвтектическую кристаллизацию, является фаза с более высокой энтальпией плавления. Образование основы эвтектической колонии и последующий ее рост остаются типичными для эвтектик полиэдр-дендрит.

В структуре сплавов, в составе которых произведена замена 5% титана, а также 2 и 5% марганца ванадием, появляются первичные кристаллы в виде дендритов, причем, их количество растет с увеличением содержания ванадия в составе сплава. Таким образом, подтверждается предположение об отклонении состава вышеупомянутых сплавов от эвтектических в сторону доэвтектических.

Исследования эволюции микроструктуры и фазового состава сплавов при термической обработке показали, что отжиг в вакууме  $10^{-3}$  Па при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  приводит к коагуляции структурных составляющих эвтектики. С увеличением времени изотермической выдержки происходит уменьшение дисперсности системы в результате укрупнения частиц фазовых составляющих и образова-



**Рис. 2.** Типичные микроструктуры литых сплавов с частичной заменой 2% (а) и 5% (б) титана ванадием.



**Рис. 3.** Микроструктура сплава с частичной заменой 2% титана ванадием после отжига при 900°C в течение 30 часов (а) и 70 часов (б).

ния более или менее крупных агрегатов (рис. 3).

По данным рентгеновского фазового анализа сплавы, в которых выполнена частичная замена Zr и Ti ванадием, как и исходная эвтектика в литом состоянии являются трехфазными. На их дифрактограммах присутствуют рефлексы: фазы Лавеса  $(Ti,Zr)(Mn,V)_{2-x}$ , которая имеет гексагональную решетку пространственной группы  $P63/mmc$  (символ Пирсона  $hP12$ , прототип  $MgZn_2$ ), твердого раствора  $\beta-(Ti,Zr,Mn,V)$ , который имеет кубическую решетку пространственной группы  $1m-3m$  (символ Пирсона  $CI2$ , прототип  $W$ ) и  $\omega$ -фазы, которая имеет гексагональную решетку пространственной группы  $P6/mmm$  (символ Пирсона  $hP3$  и прототип  $\omega-Ti$ ).

Последняя фаза, которая в сплавах на основе титана и циркония является метастабильной и представляет собой переходную структуру между высокотемпературной ОЦК  $\beta$ -фазой и низкотемпературной ГПУ  $\alpha$ -фазой, образовалась при охлаждении сплава после отливки в медную изложницу. Скорость охлаждения слитка в этих условиях в интервале температур 700–500°C составляла, примерно, 40°C/с. Такие условия образования  $\omega$ -фазы хорошо коррелируют с [17].

На дифрактограммах сплавов, в составе которых выполнена замена марганца ванадием, рефлексы  $\omega$ -фазы отсутствуют.

Уточнение кристаллической структуры фаз выполняли по методу Ритвельда с использованием программы Maud [18]. Достоверность полученных в процессе уточнения параметров оценивалась путем расчета общепринятых факторов недоверности ( $R$ -факторов) [19]. В идеальном случае процесс уточнения можно считать завершенным при условии, что среднеквадратичное отклонение  $\text{sig} < 2$  и весовой профильный фактор недоверности  $R_w < 15$ , а также профильный фактор недоверности  $R < 15$ , что и достигалось в данных расчетах.

В таблице 2 приведены уточнённые параметры кристаллических

ТАБЛИЦА 2. Результаты расчетов по методу Ритвельда.

	$\lambda$ -фаза			$\beta$ -фаза			$\omega$ -фаза		
	$\varphi$	$w$	$a, c, \text{нм}$	$\varphi$	$w$	$a, \text{нм}$	$\varphi$	$w$	$a, c, \text{нм}$
Исходный	0,491	0,582	0,5220 0,8453	0,428	0,362	0,3382	0,081	0,056	0,4767 0,2714
V $\rightarrow$ Zr – 2	0,506	0,596	0,5195 0,8430	0,389	0,334	0,3347	0,085	0,070	0,4759 0,2751
V $\rightarrow$ Zr – 5	0,522	0,603	0,5186 0,8428	0,438	0,374	0,3334	0,040	0,023	0,4746 0,2770
V $\rightarrow$ Mn – 2	0,529	0,609	0,5199 0,8449	0,471	0,391	0,3362			
V $\rightarrow$ Mn – 5	0,478	0,559	0,5190 0,8442	0,522	0,441	0,3356			
V $\rightarrow$ Ti – 2	0,537	0,620	0,5203 0,8439	0,448	0,371	0,3375	0,009	0,015	0,4765 0,2740
V $\rightarrow$ Ti – 5	0,471	0,555	0,5200 0,8430	0,502	0,422	0,3373	0,028	0,023	0,4769 0,2770

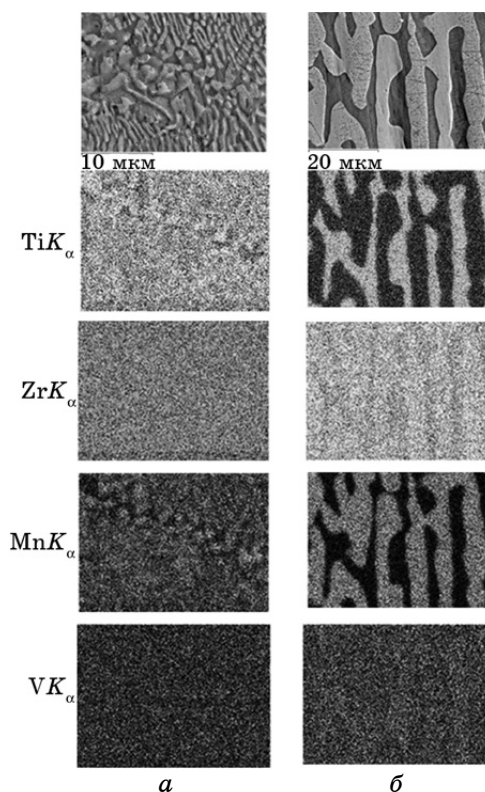
решеток, а также рассчитанные объемные  $\varphi$  и массовые  $w$  доли каждой из фаз. Как и предполагалось по анализу данных металлографических исследований, частичная замена ванадием компонентов эвтектического сплава 47,5 Ti–30 Zr–22,5 Mn приводит к увеличению объемной доли  $\beta$ -фазы и, следовательно, можно ожидать увеличения сорбционной емкости легированных сплавов. Однако надо учитывать, что при этом может повышаться температура начала интенсивного гидрирования.

Структура, распределение компонентов и химический состав фаз сплавов определены методом EDAX (табл. 3, рис. 4). Сравнивая полученные данные с аналогичными для исходного эвтектического сплава 47,5 Ti–30 Zr–22,5 Mn, можно сделать вывод, что частичная замена компонентов ванадием сопровождается его распределением между  $\beta$ -твердым раствором и интерметаллидом, причем в пользу

ТАБЛИЦА 3. Химический состав фазовых составляющих.

	Исходный			V $\rightarrow$ Zr – 2				V $\rightarrow$ Mn – 5			
	Ti	Zr	Mn	Ti	Zr	Mn	V	Ti	Zr	Mn	V
$\beta$ -фаза	64,2	29,2	6,6	70,8	22,3	5,0	1,9	56,7	36,7	2,8	3,8
$\lambda$ -фаза	32,0	18,0	50,0	19,8	34,8	43,3	2,1	32,1	18,9	42,0	7,0





**Рис. 4.** Распределение компонентов сплава 47,5 Ti–28 Zr–22,5 Mn–2 V по фазам: в литом (а) и отожженном (б) состояниях.

последнего.

Следует отметить, что легирование понижает содержание Mn в  $\lambda$ -фазе, а также сдвигает границу области гомогенности интерметаллида  $(Ti, Zr)(Mn, V)_2$  в сторону твердого раствора. Это, в свою очередь, в сочетании с увеличением объемной доли  $\beta$ -фазы может привести к увеличению сорбционной емкости сплавов в целом [3].

#### 4. ВЫВОДЫ

Легирование эвтектического сплава 47,5 Ti–30 Zr–22,5 Mn ванадием при частичной замене 2 и 5% циркония и 2% титана не приводит к изменению структуры. Она остается эвтектической. Замена 5% Ti, как и замена 2 и 5% марганца ванадием приводит к появлению первичных кристаллов твердого раствора. При термической обработке в вакууме  $10^{-3}$  Па при температуре 900°C происходит коагуляция эвтектики. Всем сплавам присуще повышение температуры

плавления эвтектической составляющей. Частичная замена ванадием компонентов эвтектического сплава приводит к увеличению объемной доли  $\beta$ -фазы. Легирование сопровождается распределением ванадия между  $\beta$ -твердым раствором и интерметаллидом, причем в пользу последнего. При этом понижается содержание Mn в  $\lambda$ -фазе, а также сдвигается граница области гомогенности интерметаллида (Ti,Zr)(Mn,V)<sub>2</sub> в сторону твердого раствора.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. Ivanchenko, T. Pryadko, and V. Dekhtyarenko, *Chem. Metals and Alloys*, **1**, No. 2: 133 (2008).
2. В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 11: 479 (2011).
3. S. Semboshi, N. Masahashi, and S. Hanada, *J. Alloys Compd.*, **352**: 210 (2003).
4. H. Taizhong, W. Zhu, Y. Xuebin, C. Jinshou, X. Baojia, H. Tiesheng, and X. Naixin, *Intermetallics*, **12**: 91 (2004).
5. V. Ivanchenko, T. Pryadko, V. Gavrylenko, and V. Pogorelaya, *Chem. Metals and Alloys*, **1**, No. 1: 67 (2008).
6. В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, Т. О. Косорукова, *Металлознавство та обробка металів*, № 1: 9 (2011).
7. В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 11: 1465 (2013).
8. В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, *Металлознавство та обробка металів*, № 1: 4 (2010).
9. В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, *Порошковая металлургия*, № 5/6: 129 (2013).
10. В. А. Ливанов, А. Л. Буханова, Б. А. Колачев, *Водород в титане* (Москва: ГНТИ черной и цветной металлургии: 1962).
11. В. Г. Иванченко, Г. Ф. Кобзенко, Т. В. Прядко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 2: 235 (2003).
12. E. A. Anikina and V. N. Verbetsky, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**: 1344 (2011).
13. V. Mitrokhin, T. N. Bezuglaya, and V. N. Verbetsky, *J. Alloys Compd.*, **330–332**: 146 (2002).
14. Y. Shudo, T. Ebisawa, and H. Itoh, *J. Alloys Compd.*, **356–357**: 497 (2003).
15. Z. Dehouche, M. Savard, F. Laurencelle, and J. Goyette, *J. Alloys Compd.*, **400**: 276 (2005).
16. В. Г. Иванченко, В. И. Ничипоренко, Т. В. Прядко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 7: 977 (2006).
17. C. Korn and D. Zamir, *J. Phys. Solids*, **31**: 489 (1970).
18. <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
19. R. J. Hill and C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, No. 20: 467 (1987).

## REFERENCES

1. V. Ivanchenko, T. Pryadko, and V. Dekhtyarenko, *Chem. of Metals and Alloys*, **1**, No. 2: 133 (2008).

2. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, and T. V. Pryadko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 11: 479 (2011) (in Ukrainian).
3. S. Semboshi, N. Masahashi, and S. Hanada, *J. Alloys Compd.*, **352**: 210 (2003).
4. H. Taizhong, W. Zhu, Y. Xuebin, C. Jinshou, X. Baojia, H. Tiesheng, and X. Naixin, *Intermetallics*, **12**: 91 (2004).
5. V. Ivanchenko, T. Pryadko, V. Gavrylenko, and V. Pogorelaya, *Chem. Metals and Alloys*, **1**, No. 1: 67 (2008).
6. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, T. V. Pryadko, and T. O. Kosorukova, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 1: 9 (2011) (in Ukrainian).
7. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, and T. V. Pryadko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 11: 1465 (2013) (in Russian).
8. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, and T. V. Pryadko, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, No. 1: 4 (2010) (in Ukrainian).
9. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, and T. V. Pryadko, *Poroshkova Metalurgiya*, No. 5/6: 129 (2013) (in Ukrainian).
10. V. A. Livanov, A. L. Bukhanova, and B. A. Kolachev, *Vodorod v Titane* (Moscow: GNTI Chernoy i Tsvetnoy Metallurgii: 1962) (in Russian).
11. V. G. Ivanchenko, G. F. Kobzenko, and T. V. Pryadko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **25**, No. 2: 235 (2003) (in Russian).
12. E. A. Anikina and V. N. Verbetsky, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**: 1344 (2011).
13. V. Mitrokhin, T. N. Bezuglaya, and V. N. Verbetsky, *J. Alloys Compd.*, **330–332**: 146 (2002).
14. Y. Shudo, T. Ebisawa, and H. Itoh, *J. Alloys Compd.*, **356–357**: 497 (2003).
15. Z. Dehouche, M. Savard, F. Laurencelle, and J. Goyette, *J. Alloys Compd.*, **400**: 276 (2005).
16. V. G. Ivanchenko, V. I. Nichiporenko, and T. V. Pryadko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 7: 977 (2006) (in Russian).
17. C. Korn and D. Zamir, *J. Phys. Solids*, **31**: 489 (1970).
18. <http://www.ing.unitn.it/~maud/>
19. R. J. Hill and C. J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, No. 20: 467 (1987).