

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.66.Dk, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 81.05.Je, 82.30.Rs, 82.80.Ms, 88.30.rd

Влияние частичной замены марганца хромом на структуру и кинетику гидрирования сплава на основе интерметаллида $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{V}, \text{Mn})_{2-x}$

Т. В. Прядко, В. А. Дехтяренко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Методами оптической микроскопии и рентгеновского фазового анализа изучены микроструктура и фазовый состав литого сплава на основе интерметаллида $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn})_{2-x}$, а также фазовый состав продукта гидрирования. Установлено, что частичная замена марганца хромом не приводит к изменению структуры и фазового состава сплава, что даёт возможность синтезировать гидрид с водородной ёмкостью 2,08% масс. при комнатной температуре и давлении 0,21 МПа. Также установлено, что хром уменьшает термическую стабильность полученного гидрида, распад которого начинается при комнатной температуре, а максимальная реверсивная ёмкость достигается при 300°C.

Ключевые слова: фаза Лавеса, гидрирование, дегидрирование, водородная ёмкость.

Методами оптичної мікроскопії та рентгенівської фазової аналізи вивчено микроструктуру та фазовий склад литого стопу на основі інтерметаліду $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn})_{2-x}$, а також фазовий склад продукту гідрування. Встановлено, що часткова заміна мангану хромом не приводить до зміни структури та фазового складу стопу, що дає можливість синтезувати гідрид із водневою місткістю у 2,08% мас. за кімнатної температури і тиску в 0,21

Corresponding author: Tetyana Volodymyrivna Pryadko
E-mail: pryadko@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: T. V. Pryadko and V. A. Dekhtyarenko, Influence of Partial Substitution of Manganese with Chromium on Structure and Kinetics of Hydrogenation of an Alloy Based on the $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{V}, \text{Mn})_{2-x}$ Intermetallide, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 5: 649–660 (2018) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.40.05.0649.

МПа. Також встановлено, що хром зменшує термічну стабільність одержаного гідриду, розпад якого розпочинається за кімнатної температури, а максимальна реверсна місткість досягається при 300°C.

Ключові слова: Лавесова фаза, гідрування, дегідрування, воднева місткість.

The microstructure and phase composition of the cast alloy based on the (Ti, Zr)(V, Cr, Mn)_{2-x} intermetallide as well as the phase composition of the hydrogenation product are studied by optical microscopy and x-ray phase analysis. As found, the partial substitution of manganese with chromium does not lead to a change in the structure and phase composition of the alloy that makes it possible to synthesize a hydride with a hydrogen capacity of 2.08% wt. at room temperature and a pressure of 0.21 MPa. As also revealed, the chromium reduces the thermal stability of the resulting hydride, the decomposition of which begins at room temperature, and the maximum reversible capacity is reached at 300°C.

Key words: Laves phase, hydrogenation, dehydrogenation, hydrogen capacity.

(Получено 8 декабря 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Рассматривая водород как источник дешёвой энергии, альтернативной нефти и газу, которая могла бы быть использована во многих химических и металлургических процессах, а также в авиации и автотранспорте, все больше внимания уделяется созданию композиционных материалов на основе интерметаллидов с высокой водородной ёмкостью и скоростью гидрирования. Из многих интерметаллидов, используемых в реверсивных системах хранения водорода, соединения типа AB_2 (в частности $TiMn_2$) занимает особое место благодаря достаточно значительной сорбционной ёмкости $\cong 1,0$ H/Me [1–4], высокой скорости гидрирования [5–7], а также относительно невысокой стоимости. Кроме того, эти сплавы имеют преимущество из-за их малого удельного веса, что особенно важно для аккумуляторных батарей автомобилей. Однако основными проблемами этих интерметаллидов становятся высокое равновесное плато давления и гистерезисный эффект [8], что лимитирует их практическое применение.

Сорбционные свойства интерметаллических соединений на основе $TiMn_2$ зависят от многих факторов: чистоты компонентов, методов получения сплавов (механическое легирование или индукционная плавка [9], дуговая плавка или формирование тонких лент из расплава [10]), параметров термообработки [10–12], структурного и фазового состава исходных сплавов [13–15], отклонения от стехиометрии с уменьшением содержания марганца в фазе $TiMn_2$ [3, 16,

17]. Вариация компонентов в составе $TiMn_2$ может оказаться эффективной для обеспечения высокой водородной ёмкости и улучшения кинетики процессов гидрирования–дегидрирования. Для достижения этой цели в [18–20] в сплавах проведено частичное замещение титана цирконием. Это мотивируется тем, что цирконий имеет более высокое сродство с водородом, чем титан, а также больший атомный радиус, следовательно, такая замена приводит к увеличению параметров кристаллической решётки и объёма междоузлий в решётке, что обеспечивает расширение пространства для внедрения атомов водорода и рост водородной ёмкости. В [21] за счёт оптимального соотношения титана и циркония, которое позволило существенно снизить нижнюю границу области гомогенности интерметаллида, удалось повысить сорбционную ёмкость сплава $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,2}$ до $H/Me \cong 1,5$ (для $Ti_{1-x}Zr_xMn_{1,4}$ $H/Me = 1,21$ [16], $Ti_{1-x}Zr_xMn_2$ $H/Me = 0,9$ [1]), а также достичь стопроцентной реверсной ёмкости.

При последующей частичной замене марганца ванадием [22] удалось ещё больше снизить содержание Mn в λ -фазе, а также сдвинуть в направлении твёрдого раствора границу области гомогенности интерметаллида $(Ti_{0,34}Zr_{0,66})Mn_{1,1}V_{0,1}$. Такое легирование привело к образованию более широкого спектра тетраэдрических пор с различной огранкой, связанному с тем, что в нестехиометрических сплавах позиции марганца частично заняты титаном. Кроме того, в качестве В-компонента выступает ещё один гидридообразующий металл — ванадий. Таким образом, увеличение доли активных по отношению к водороду В-компонентов привело к увеличению сорбционной ёмкости сплавов. Однако данное перераспределение атомов приводит к увеличению термической стабильности полученного гидрида.

Учитывая данные [23–26] о влиянии, как самого хрома, так и соотношения Ti/Cr на фазовый состав, кинетические и термодинамические параметры процессов гидрирования интерметаллидов на основе $TiMn_2$, считаем весьма перспективным развитие исследований по снижению содержания марганца в λ -фазе $(Ti, Zr)(V, Mn)_{2-x}$ за счёт его частичной замены хромом и, как следствие, возможности повышения сорбционной и реверсивной ёмкости без ухудшения кинетики процессов сорбции–десорбции.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплав изготовлен методом электродуговой плавки в лабораторной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона. В качестве исходных компонентов были использованы йодидный Ti–99,95, йодидный Zr–99,975, электролитический Mn–99,9, электролитический V–99,5, электролитиче-

ТАБЛИЦА 1. Номинальный состав сплава.

TABLE 1. Nominal composition of the alloy.

Формульный состав	Состав сплава, ат. %				
	Ti	Zr	Mn	V	Cr
$(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$	15,4	30,2	44	5,4	5

ский Cr–99,5. Отклонение химического состава сплава от номинального определяли по результатам контрольного взвешивания и флуоресцентного рентгеноспектрального анализа (VRA-30). Совпадение с номинальным составом (табл. 1) — в пределах погрешности измерений ($\pm 0,03\%$). Выбор состава сплава определялся экспериментальными данными [21, 22].

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе Neophot-32 при увеличении до $\times 1000$.

Фазовый состав и параметры кристаллических решёток определяли методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М со стандартным гониометром ГУР-8 в монохроматизированном CuK_α . Линии дифрактограмм индицировали с помощью базы данных JCPDS — International Center for Diffraction Data.

Взаимодействие сплава с водородом изучали по методу Сивертса в установке ИВГМ-2М [27], при комнатной температуре и давлении $\cong 0,21$ МПа. Сорбционно очищенный водород вводили в рабочий реактор установки при достижении в нем вакуума $1,33 \cdot 10^{-6}$ МПа. В процессе эксперимента непрерывно регистрировали изменение температуры и давления водорода в рабочем реакторе. Количество поглощённого водорода определяли взвешиванием с точностью $1,5 \cdot 10^{-5}$ г и рассчитывали по изменению давления в замкнутом объёме. Исследования по десорбции водорода проводили на автоматизированном дилатометрическом комплексе (АДК) с масс-спектрометрической приставкой [28].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Металлографический анализ сплава $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ показал, что его структура является идентичной структуре сплавов в [21, 22] и состоит из крупных кристаллов интерметаллида $(\text{Ti, Zr})(\text{V, Cr, Mn})_{2-x}$, по границам зёрен которых обнаружены вкрапления твёрдого раствора $(\text{Ti, Zr, V, Cr, Mn})$ (рис. 1).

Данные РФА подтверждают наличие гексагональной C14-фазы Лавеса $(\text{Ti, Zr})(\text{V, Cr, Mn})_{2-x}$ (параметры элементарной ячейки приведены в табл. 2). Также на рентгенограмме присутствуют рефлексы кубической C15-фазы Лавеса $(\text{Ti, Zr})(\text{V, Cr, Mn})_{2-x}$ (прототип

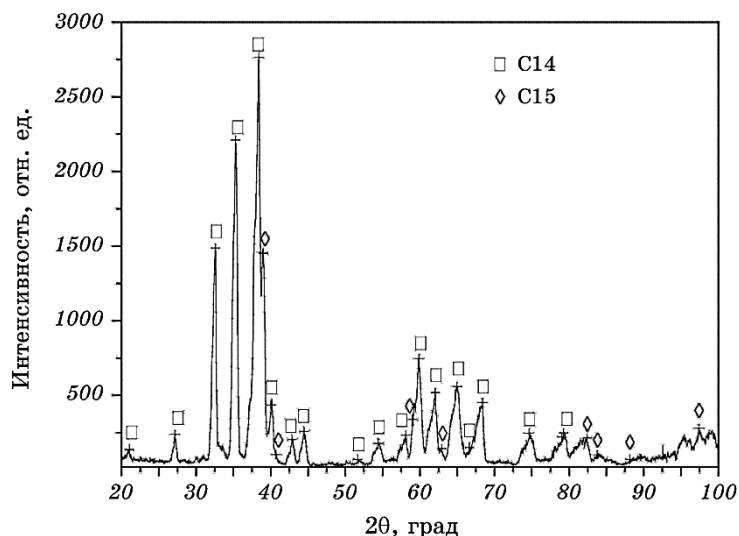


Рис. 1. Микроструктура литого сплава.

Fig. 1. Microstructure of cast alloy.

MgCu_2 , пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $a = 0,7203$ нм) и ОЦК-твёрдого раствора. Появление кубической C15-фазы Лавеса $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn})_{2-x}$ можно объяснить, исходя из диаграмм состояния Ti–Cr и Zr–Cr [29], согласно которым при комнатной температуре существует кубическая C15-фаза Лавеса.

При анализе микроструктур сплавов с помощью программы ImageJ и уточнении кристаллической структуры и параметров решёток определённых фаз по методу Ритвельда (программа Maud), было установлено, что в сплаве $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ присутствует 9,35% об. ОЦК-твёрдого раствора (в $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$ — 10,95% об., в $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,07}\text{V}_{0,13}$ — 12,05% об.). Как и предпола-

ТАБЛИЦА 2. Результаты РФА исходных и гидрированных сплавов.

TABLE 2. XRD results of initial and hydrogenated alloys.

	Параметры кристаллических решёток λ -фазы, $\pm 0,0009$ нм						$\Delta V, \%$
	Исходный			Гидрированный			
	a	c	V	a	c	V	
$(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$ [21]	0,5053	0,8314	15,3199	0,5448	0,8961	19,1946	20,19
$(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,07}\text{V}_{0,13}$ [22]	0,5064	0,8318	15,4002	0,5476	0,8996	19,4682	20,89
$(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$	0,5096	0,8372	15,5823	0,5490	0,9016	19,6114	20,54

галось, ванадий, введённый в сплав $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$, способствует стабилизации ОЦК-твёрдого раствора при комнатной температуре. Последующее введение в сплав хрома нивелирует влияние ванадия, снижая объёмную долю β -фазы.

Так как Ti, V, Cr и Mn расположены вдоль одного периода таблицы Менделеева, число электронных уровней атомов не изменяется, но число электронов возрастает, а это приводит к усилению притяжения всей внешней оболочки атома к ядру, соответственно и радиус атомов уменьшается при перемещении от титана к марганцу [30]. Поэтому частичная замена марганца ванадием и хромом ожидаемо привела к увеличению параметров кристаллических решёток (табл. 2), и, следовательно, к увеличению как объёма решётки в целом, так и размеров тетраэдрических пор.

Частичная замена марганца хромом, согласно данным оптической микроскопии и РФА не повлияла на структуру сплава $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ в литом состоянии, поэтому его сорбционные свойства также исследовали при комнатной температуре и невысоком давлении водорода ($\cong 0,21$ МПа). Инкубационный период составил 10 мин, процесс поглощения длился 5 минут, дальнейшая выдержка в атмосфере водорода к увеличению количества поглощённого не привела (рис. 2, а). Водородная ёмкость при комнатной температуре и атмосферном давлении составила $\cong 2,08\%$ масс.

Учитывая, что активное поглощение водорода происходит при комнатной температуре, высокая скорость гидрирования обусловлена наличием некомпенсированных межатомных связей фазы Ла-

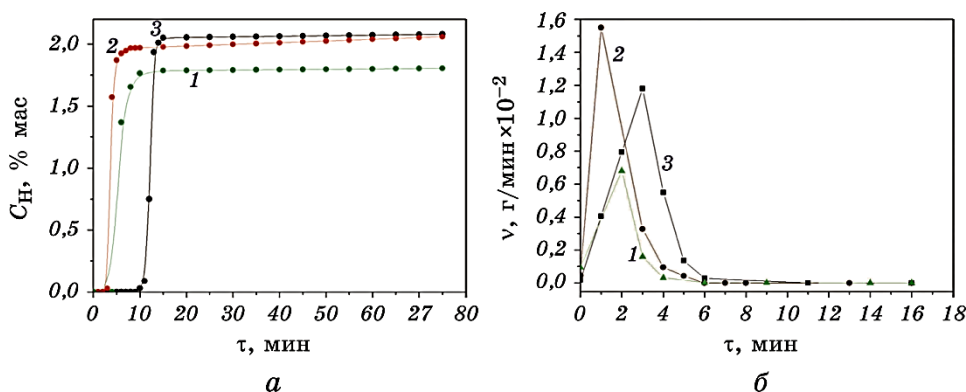


Рис. 2. Изменение концентрации водорода (а) и скорости гидрирования (б) со временем для интерметаллидов: 1 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$; 2 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,07}\text{V}_{0,13}$; 3 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$.

Fig. 2. Change in the hydrogen concentration (а) and hydrogenation rate (б) with time for the intermetallic compounds: 1 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$; 2 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,07}\text{V}_{0,13}$; 3 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$.

веса, приводящих к облегчённой диссоциации молекул водорода, быстрому проникновению атомов в интерметаллическую матрицу с последующим распространением по межфазным границам. При этом существенное увеличение объёма элементарной ячейки интерметаллида приводит к его разрушению и образованию чистой от оксидной плёнки поверхности не только для себя, но и для присутствующего в сплаве ОЦК-твёрдого раствора, вовлекая его в процесс гидрирования при комнатной температуре, о чем свидетельствует наличие только одного максимума на кривых зависимости скорости гидрирования от времени (рис 2, б).

Увеличение стабильной водородной ёмкости (рис. 3) сплава $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ можно объяснить снижением содержания марганца в фазе Лавеса, перераспределением активных к водороду металлических атомов в узлах тетраэдрических пор, также увеличением доли гидридообразующих компонентов и увеличением объёма элементарной ячейки. По данным РФА при гидрировании сплава $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ образуется гидрид на основе C14-фазы Лавеса (параметры элементарной ячейки табл. 2). Также присутствует $\cong 15\%$ об. гидрида на основе фазы C15 ($a = 0,7665$ нм) и следы гидрида на основе твёрдого раствора (рис. 4). Это даёт право утверждать, что гидрирование не приводит к изменению в структуре металлической матрицы, а только сопровождается изотропным увеличением объёма элементарной ячейки на $\cong 20\%$, что совпадает

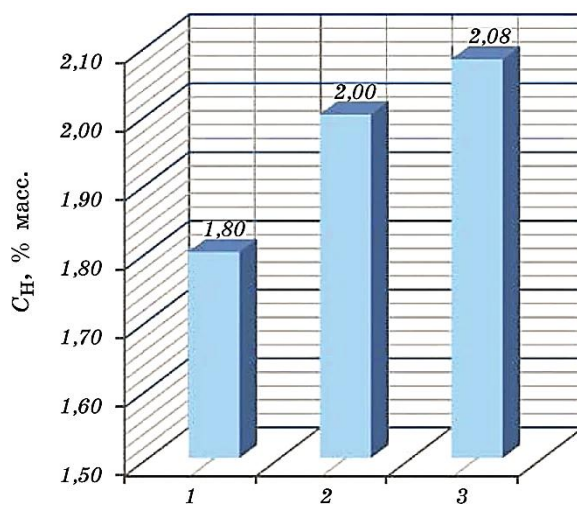


Рис. 3. Сорбционная ёмкость интерметаллидов: 1 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$; 2 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,07}\text{V}_{0,13}$; 3 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$.

Fig. 3. Sorption capacity of intermetallic compounds: 1 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$; 2 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,07}\text{V}_{0,13}$; 3 — $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$.

с данными [31].

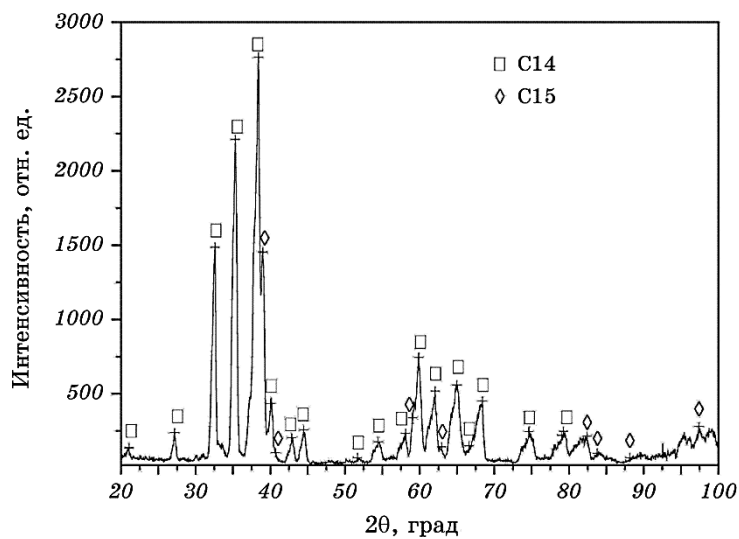


Рис. 4. Дифрактограмма гидрированного сплава $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.12}\text{Cr}_{0.11}$.

Fig. 4. Diffractogram of hydrogenated $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.12}\text{Cr}_{0.11}$ alloy.

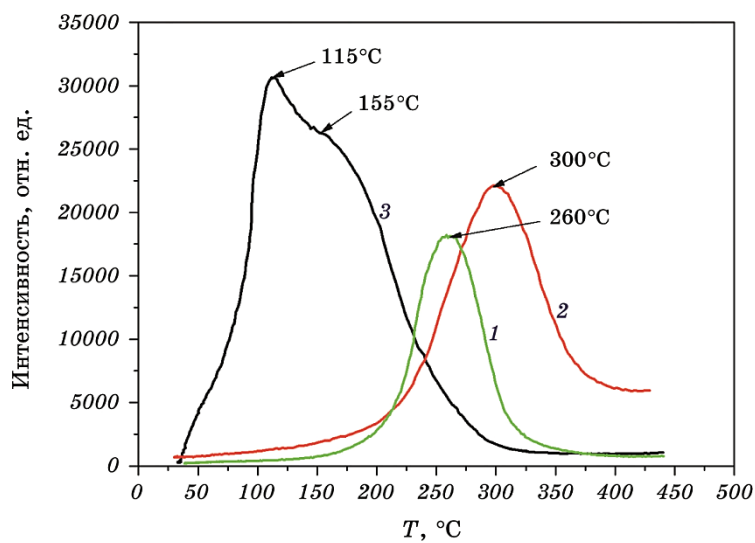


Рис. 5. Зависимость интенсивности выделения водорода от температуры: 1 — $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{1.19}$; 2 — $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{1.07}\text{V}_{0.13}$; 3 — $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.12}\text{Cr}_{0.11}$.

Fig. 5. Dependence of the intensity of hydrogen release on temperature: 1 — $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{1.19}$; 2 — $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{1.07}\text{V}_{0.13}$; 3 — $(\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66})\text{Mn}_{0.96}\text{V}_{0.12}\text{Cr}_{0.11}$.

Данные масс-спектрометрических исследований свидетельствуют о том, что хром уменьшает термическую стабильность полученного гидрида. Для сплава $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ процесс выделения водорода при исходном давлении $4 \cdot 10^{-3}$ Па начинается уже при комнатной температуре, максимальная скорость выделения фиксируется при 115°C (для сплавов $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$ и $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,07}\text{V}_{0,13}$ эта температура — 260°C и 300°C соответственно), а при 300°C реверсивная ёмкость достигает $\cong 100\%$, т.е. на кривой десорбции отсутствует длительный низкоскоростной этап (рис. 5). Ещё одной особенностью процесса десорбции сплава $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ является расщепление пика на кривой выделения водорода, что объясняется разной термической стабильностью гидридов на основе фаз C14 и C15. Уменьшение термической стабильности гидридов авторы [32] объяснили сложной электронной структурой хрома, который имеет в электронной оболочке два незаполненных уровня $3d^5 4s^1$.

При гидрировании сплава $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$ (как и в случае с $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,19}$ и $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{1,07}\text{V}_{0,13}$) из-за высокой скорости протекания процесса, низкой температуры гидрирования и, следовательно, недостаточности времени для релаксации напряжений происходит полное разрушение образца до состояния порошка.

4. ВЫВОДЫ

1. Частичная замена марганца хромом не изменяет структурный состав сплава $(\text{Ti}_{0,34}\text{Zr}_{0,66})\text{Mn}_{0,96}\text{V}_{0,12}\text{Cr}_{0,11}$, но приводит к появлению в фазовом составе ещё одного интерметаллида — C15.
2. Снижение содержания марганца в фазе Лавеса за счёт его замены хромом, перераспределение активных к водороду металлических атомов в узлах тетраэдрических междоузлий, увеличение доли гидридообразующих компонентов и увеличение объёма элементарной ячейки, а также появление интерметаллида C15, позволяет увеличить стабильную водородную ёмкость без увеличения объёмной доли ОЦК-твёрдого раствора.
3. Введённый в сплав Cr со сложной электронной структурой снижает термическую стабильность полученного гидрида и позволяет достичь максимальной реверсивной ёмкости при температуре 300°C .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Oesterreicher and H. Bittner, *Mat. Res. Bull.*, **13**: 83 (1978).
2. J. L. Bobet, B. Chevalier, and T. B. Darric, *Intermetallics*, **8**, No. 4: 359 (2000).
3. H. Taizhong, W. Zhu, Y. Xuebin, C. Jinzhou, X. BaoJia, H. Tiesheng, and X. Naixin, *Intermetallics*, **12**, No. 1: 91 (2004).
4. D. P. Shoemaker and C. B. Shoemaker, *J. Less-Common Metals*, **68**, No. 1: 43

- (1979).
5. Y. Moriwaki, T. Gamo, and T. Iwata, *J. Less-Common Metals*, **172–174**, No. 3: 1028 (1991).
 6. Y. Morita, T. Gamo, and S. Kuranaka, *J. Alloys Compd.*, **253–254**: 29 (1997).
 7. X. Yu, B. Xia, Z. Wu, and N. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **373**, Nos. 1–2: 303 (2004).
 8. J. L. Bobet and B. Darriet, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, No. 8: 767 (2000).
 9. M. Kazemipour, H. Salimijazi, A. Saidi, A. Saatchi, and A. Arefarjmand, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, No. 24: 12784 (2014).
 10. Y. Zhang, J. Li, T. Zhang, T. Wu, H. Kou, and X. Xue, *J. Alloys Compd.*, **694**: 300 (2017).
 11. S.-W. Cho, G. Shim, G.-S. Choi, C.-N. Park, J.-H. Yoo, and J. Choi, *J. Alloys Compd.*, **430**, Nos. 1–2: 136 (2007).
 12. K. Young, T. Ouchi, J. Nei, and L. Wang, *J. Alloys Compd.*, **654**: 216 (2016).
 13. S.-W. Cho, C.-S. Han, C.-N. Park, and E. Akiba, *J. Alloys Compd.*, **289**, Nos. 1–2: 244 (1999).
 14. X. Yu, B. Xia, Z. Wu, and N. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **373**, Nos. 1–2: 303 (2004).
 15. X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia, and N. X. Xu, *J. Alloys Compd.*, **372**, Nos. 1–2: 272 (2004).
 16. M. Yoshida and E. Akiba, *J. Alloys Compd.*, **224**, No. 1: 121 (1995).
 17. M. J. Choi, H. S. Hong, and K. S. Lee, *J. Alloys Compd.*, **358**, Nos. 1–2: 306 (2003).
 18. X. Y. Song, Y. Chen, and Z. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, No. 7: 649 (2000).
 19. J. G. Park, H. Y. Jang, and S. C. Han, *Mater. Sci. Eng. A*, **329–331**: 351 (2002).
 20. I. Jacob, A. Stern, and A. Moran, *J. Less-Common Metals*, **73**, No. 2: 369 (1980).
 21. В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, *Порошковая металлургия*, № 5/6: 129 (2013).
 22. В. А. Дехтяренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 5: 683 (2015).
 23. K. Young, T. Ouchi, J. Nei, and T. Meng, *J. Power Sources*, **281**: 164 (2015).
 24. K. Young, D. F. Wong, and L. Wang, *J. Alloys Compd.*, **622**: 885 (2015).
 25. X. B. Yu, J. Z. Chen, Z. Wu, B. J. Xia, and N. X. Xu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, No. 13: 1377 (2004).
 26. R.-R. Jeng, C.-Y. Chou, S.-L. Lee, Y.-C. Wu, and H.-Y. Bor, *J. Chinese Institute of Engineers*, **34**, No. 5: 601 (2011).
 27. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Заводская лаборатория*, **7**: 41 (1990).
 28. О. М. Ивасишин, В. Т. Черепин, В. Н. Колесник, М. М. Гуменюк, *Приборы и техника эксперимента*, **3**: 147 (2010).
 29. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник* (Ред. Н. П. Лякишев) (Москва: Машиностроение: 2001).
 30. А. В. Мануйлов, В. И. Родионов, *Основы химии* (Москва: Изд-во Центрполиграф: 2016).
 31. S. V. Mitrokhin, *J. Alloys Compd.*, **404–406**: 384 (2005).
 32. S. N. Klyamkin, A. Yu. Kovriga, and V. N. Verbetsky, *Int. J. Hydrogen Energy*, **24**, Nos. 2–3: 149 (1999).

REFERENCES

1. H. Oesterreicher and H. Bittner, *Mat. Res. Bull.*, **13**: 83 (1978).

2. J. L. Bobet, B. Chevalier, and T. B. Darrie, *Intermetallics*, **8**, No. 4: 359 (2000).
3. H. Taizhong, W. Zhu, Y. Xuebin, C. Jinzhou, X. BaoJia, H. Tiesheng, and X. Naixin, *Intermetallics*, **12**, No. 1: 91 (2004).
4. D. P. Shoemaker and C. B. Shoemaker, *J. Less-Common Metals*, **68**, No. 1: 43 (1979).
5. Y. Moriwaki, T. Gamo, and T. Iwata, *J. Less-Common Metals*, **172–174**, No. 3: 1028 (1991).
6. Y. Morita, T. Gamo, and S. Kuranaka, *J. Alloys Compd.*, **253–254**: 29 (1997).
7. X. Yu, B. Xia, Z. Wu, and N. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **373**, Nos. 1–2: 303 (2004).
8. J. L. Bobet and B. Darriet, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, No. 8: 767 (2000).
9. M. Kazemipour, H. Salimijazi, A. Saidi, A. Saatchi, and A. Arefarjmand, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, No. 24: 12784 (2014).
10. Y. Zhang, J. Li, T. Zhang, T. Wu, H. Kou, and X. Xue, *J. Alloys Compd.*, **694**: 300 (2017).
11. S.-W. Cho, G. Shim, G.-S. Choi, C.-N. Park, J.-H. Yoo, and J. Choi, *J. Alloys Compd.*, **430**, Nos. 1–2: 136 (2007).
12. K. Young, T. Ouchi, J. Nei, and L. Wang, *J. Alloys Compd.*, **654**: 216 (2016).
13. S.-W. Cho, C.-S. Han, C.-N. Park, and E. Akiba, *J. Alloys Compd.*, **289**, Nos. 1–2: 244 (1999).
14. X. Yu, B. Xia, Z. Wu, and N. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **373**, Nos. 1–2: 303 (2004).
15. X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia, and N. X. Xu, *J. Alloys Compd.*, **372**, Nos. 1–2: 272 (2004).
16. M. Yoshida and E. Akiba, *J. Alloys Compd.*, **224**, No. 1: 121 (1995).
17. M. J. Choi, H. S. Hong, and K. S. Lee, *J. Alloys Compd.*, **358**, Nos. 1–2: 306 (2003).
18. X. Y. Song, Y. Chen, and Z. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, **25**, No. 7: 649 (2000).
19. J. G. Park, H. Y. Jang, and S. C. Han, *Mater. Sci. Eng. A*, **329–331**: 351 (2002).
20. I. Jacob, A. Stern, and A. Moran, *J. Less-Common Metals*, **73**, No. 2: 369 (1980).
21. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, and T. V. Pryadko, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Nos. 5/6: 129 (2013) (in Ukrainian).
22. V. A. Dekhtyarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 5: 683 (2015) (in Russian).
23. K. Young, T. Ouchi, J. Nei, and T. Meng, *J. Power Sources*, **281**: 164 (2015).
24. K. Young, D. F. Wong, and L. Wang, *J. Alloys Compd.*, **622**: 885 (2015).
25. X. B. Yu, J. Z. Chen, Z. Wu, B. J. Xia, and N. X. Xu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, No. 13: 1377 (2004).
26. R.-R. Jeng, C.-Y. Chou, S.-L. Lee, Y.-C. Wu, and H.-Y. Bor, *J. Chinese Institute of Engineers*, **34**, No. 5: 601 (2011).
27. G. F. Kobzenko and A. A. Shkola, *Zavodskaya Laboratoriya*, **7**: 41 (1990) (in Russian).
28. O. M. Ivasishin, V. T. Cherepin, V. N. Kolesnik, and M. M. Gumenyuk, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, **3**: 147 (2010) (in Russian).
29. *Diagrammy Sostoyaniya Dvoynykh Metallicheskih Sistem: Spravochnik* (Ed. N. P. Lyakishev) (Moscow: Mashinostroenie: 2001) (in Russian).

30. A. V. Manuilov and V. I. Rodionov, *Osnovy Khimii* (Moscow: Izd-vo Tsentrpoligraf: 2016) (in Russian).
31. S. V. Mitrokhin, *J. Alloys Compd.*, **404–406**: 384 (2005).
32. S. N. Klyamkin, A. Yu. Kovriga, and V. N. Verbetsky, *Int. J. Hydrogen Energy*, **24**, Nos. 2–3: 149 (1999).