

Львівський державний університет ім. І.Франка

На правах рукопису

РЯБОВ ОЛЕКСАНДР БРОНІСЛАВОВИЧ

**ВОДЕНЬСОРБУЮЧІ КИСЕНЬВМІСНІ СПЛАВИ НА
ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ ТА ІНДУКОВАНІ ВОДНЕМ
ФАЗОВО-СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ**

Спеціальність 02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Львів – 1997



00751048 (P)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі водних металургій та фізичного матеріалознавства Фізико-механічного інституту ім.Г.В.Карпенка НАН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, ст.н.с. Яртись В.А.

Офіційні опоненти:

1. Доктор хімічних наук, професор Котур Б.Я.
(Львівський державний університет ім. І.Франка)
2. Доктор фізико-математичних наук, ст.н.с. Солонін Ю.М.
(Інститут проблем матеріалознавства НАН України, м.Київ)

Провідна установа:

Інститут проблем машинобудування НАН України, м.Харків.

Захист відбудеться "16" вересня 1997 р. о 17 год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.04.04.03 з хімічних наук у Львівському державному університеті ім. І. Франка за адресою:

м.Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, аудиторія №2.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. І. Франка (вул. Драгоманова, 5)

Автореферат розісланий "___" _____ 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат хімічних наук

Мокра І.Р.

ВСТУП

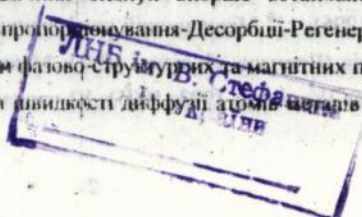
Актуальність теми. Вивчення інтерметалічних сполук та сплавів цирконію в якості абсорбентів водню викликає глибокий інтерес дослідників. Більшість промислових сплавів-поглиначів водню на основі цирконію базуються на системах Zr-V, Zr-V-Fe та Zr-Fe. Іншим класом Zr-вмісних гідридуотворюючих композицій є сплави Zr-V та Zr-V-Fe, леговані доданками оксидів. Таке легування приводить до полегшення активації гідридуотворення, пришвидшення взаємодії з воднем та зростання воденьсорбційної ємності. Проте, попередні дослідження, зокрема, і проведені у Відділі водневої металургії та гібридного матеріалознавства ФМІ НАН України, не дозволили встановити механізм активуючої дії оксидного легування.

Предметом даної роботи є дослідження фазово-структурних та воденьсорбційних характеристик сплавів систем Zr-V, Zr-V-O, Zr-Fe-O, Zr-Hf-Fe та встановлення закономірностей процесів гідридуотворення у цих сплавах.

Мета роботи. Встановлення механізму високотемпературної взаємодії компонентів кисневмісних сплавів на основі системи Zr-V у вакуумі та при наявності гібридного водню; встановлення принципових особливостей взаємодії оксидів бору та самарію з матрицею сплаву Zr-V; визначення термостабільності гібридів багатокомпонентних Zr-вмісних сплавів та їхнього впливу їх фазових складових; дослідження фазово-структурних та воденьсорбційних характеристик сплавів систем $(Zr, M^1)_3(V, M^2)_3O$ (M^1 – Hf, Ti; M^2 – Fe, Nb), Zr-Fe-O та $(Zr, Hf)_2Fe$; дослідження впливу гідридуотворення на магнітне впорядкування у сплавах $Zr_4Fe_2O_3$ та $(Zr, Hf)_2Fe$; кристалохімічний аналіз структури гібриду η фази з аномально розширеною кристалічною ґраткою.

Наукова новизна роботи. Вперше встановлено хімізм високотемпературної взаємодії у сплавах Zr-V з оксидами бору та самарію. Експериментально виявлено входження бору до складу η -оксидбориду та утворення преципітатів металічного самарію, що спричиняє зміни характеристик наводнювання.

Для Zr-вмісних інтерметалічних сполук вперше встановлено проходження процесу Гідридування-Диспропорціонування-Десорбції-Регенерації (Zr_2Fe) та ряду інших індукованих воднем фазово-структурних та магнітних перетворень, зумовлених суттєвим зростанням швидкості дифузії атомів водню та кисню у



них сплавах в присутності гідридного водню та пов'язаних з перерозподілом хемосорбованого кисню між наявними фазами та утворенням нових сполук. Зокрема, експериментально встановлена наявність наступних перетворень: а) ОЦК β -фаза \rightarrow η -фаза (система $(Zr, Ti)-V-O$); б) $Zr_3O_{1+x} \rightarrow ZrO_{1-x}$ (системи $Zr-V-O$, $Zr-V-B_2O_3$, $Zr-V-Sm_2O_3$); в) парамагнетик \rightarrow феромагнетик (системи IMC – гідрид ($IMC = Zr_4Fe_2O_{0.6}$ та $(Zr, Hf)_2Fe$)).

Досліджено воденьсорбційні властивості багатокомпонентних сплавів систем $(Zr, M^1)_3(V, M^2)_3O$ ($M^1 - Hf, Ti$; $M^2 - Fe, Nb$) та $(Hf_{1-x}Zr_x)_2Fe$ та виявлено взаємозв'язок їх фазово-структурних та воденьсорбційних характеристик та вплив заміщення Hf на Zr на ці характеристики.

На основі кристалохімічного аналізу структури η -фази запропоновано модель будови її гідриду, яка пояснює її підвищену воденьсорбційну ємність.

Досліджена термостабільність гідридів сплавів $Zr-V-O$ та встановлено умови розкладу наявних H-вмісних фазових складових, зокрема, визначено температуру повного видалення водню з металічної матриці.

Проведено термодинамічний розрахунок рівноваг у системах $Zr_2Fe - Fe_2O_3$, FeO , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZrO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 . Розрахунки адекватно описують фізико-хімічні процеси, зокрема утворення η -оксиду у переважній більшості досліджених систем.

Наукова і практична цінність роботи. Результати проведених у рамках даної роботи досліджень дозволяють на основі встановленого взаємозв'язку між мікроструктурними, фазовими та воденьсорбційними характеристиками сплавів на основі цирконію проводити цілеспрямований пошук нових матеріалів-поглиначів водню з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Виконане дослідження розширює уявлення про взаємодію компонентів у кисеньвмісних сплавах на основі цирконію, ванадію та заліза. Дані про ретенографічні та магнітні характеристики вперше отриманих металогідридів можуть бути використані як довідковий матеріал.

Апробація роботи. Результати роботи були представлені на Міжнародних симпозиумах з систем метал-водень. Фундаментальні дослідження та застосування (Упсала, Швеція, 1992; Фудзійошіда, Японія, 1994; Ле-Дьяблер, Швейцарія, 1996); 11^а Міжнародній конференції з твердофазних сполук перехідних металів (Вроцлав, Польща, 1994); Міжнародних конференціях з хімії металогідридів (Кайвель, 1993, 1995); VI нараді з кристалохімії неорганічних

та координаційних сполук (Львів, 1992); VI міжнародній конференції з кристалохімії інтерметалічних сполук (Львів, 1995), науковому семінарі Applied Alloys Chemistry Group (Бірмінгемський університет, Великобританія, 1996).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 11 робіт, серед яких 3 статті та 11 тез.

Основні результати, представлені до захисту.

- воденьсорбційні та фазово-структурні характеристики сплавів систем Zr-V, Zr-V-O, Zr-V-B₂O₃ та Zr-V-Sm₂O₃;
- фазово-структурні та воденьсорбційні характеристики сплавів Zr-V-M-O (M - Ti, Hf, Nb, Fe);
- фазово-структурні та воденьсорбційні характеристики сплавів (Hf,Zr)₂Fe та сплавів Zr-Fe, легованих добавками оксидів;
- індуковані гідрідоутворенням фазові перетворення у сплавах цирконію;
- кристалохімічний аналіз структури гідриду η-фази Zr₃V₃O з аномально високою воденьсорбційною ємністю;
- магнітні властивості гідридів ІМС Zr₄Fe₂O_{0,8} та (Zr_{1-x}Hf_x)₂Fe.

Особистий внесок дисертанта. Постановка задачі досліджень зроблена керівником роботи при безпосередній участі дисертанта. Аналіз літературних даних, експериментальні дослідження воденьсорбційних та фазово-структурних характеристик сплавів Zr-V-O проводилися дисертантом самостійно у відповідності з вказівками наукового керівника. Синтез, дослідження фазово-структурних та воденьсорбційних характеристик сплавів Zr-Fe-O та (Hf,Zr)-Fe проводилося спільно з к.х.н. І.Ю. Завалієм. Кристалохімічний аналіз структури η-гідриду виконаний спільно з науковим керівником. Магнітні дослідження синтезованих зразків проведені І.Ю. Завалієм під керівництвом проф. Г. Вцінгера та проф. Г. Хільшера у ТУ Відня. Металографічні дослідження та елементний аналіз проводилися під керівництвом проф. Р.Харріса та наукового керівника у Бірмінгемському університеті. Результати досліджень оцінювалися та обговорювалися щільно з співавторами по роботі, зокрема з к.х.н. І.Ю. Завалієм. Висновки по роботі сформульовані дисертантом самостійно.

Об'єм роботи. Дисертація є задається з вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел і додатків. Дисертація викладена на 205 сторінках, містить 49 таблиць та 95 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 102 назви.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність теми, поставлено мету дослідження.

У першому розділі подано аналіз літературних даних про дослідження фазово-структурних та воденьсорбційних характеристик Zr-вмісних сплавів.

Другий розділ містить опис методики експериментів. Досліджувані сплави були отримані сплавленням вихідних компонентів в електродуговій печі на мідному водоохолоджуваному поді. Кисень вводився до складу сплавів у вигляді оксидів. Всі використані компактні метали мали чистоту не менше 0,999 частки основного компоненту, оксиди - марку "ч.д.а".

Ідентифікація отриманих сплавів, а також продуктів наводнення та десорбції проводилася з використанням методу РФА (дифрактометри ДРОН-3.0 та Philips PW1012, Cu-K α випромінювання) та комплексу програм CSD.

Мікроструктурні дослідження проводилися з використанням скануючого електронного мікроскопу JEOL 5400. Для елементного аналізу сплавів були використані електронні мікроскопи JEOL 6300 та JEOL 840.

Гідриди досліджуваних сплавів синтезували після попередньої термічної активації (волометричним методом), або програмованого нагрівом у водні з реєстрацією зміни тиску (ГПА) чи термічних ефектів (HDTA). Розрахунки ємності за воднем виконувалися з використанням кінетичних рівнянь теорії гетерогенних процесів.

Термодесорбція водню у динамічний дифузійний вакуум 10^{-2} - 10^{-3} Па досліджувалась методом HDTA з поточною реєстрацією зміни тиску.

У третьому розділі подано результати досліджень та проведене їх обговорення. У додатках наведені теоретичні дифрактограми досліджених сполук.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Сплави Zr-V та Zr-V-O.

Для дослідження були обрані базові сплави ZrV, ZrV_{0,15}, Zr₃V₃O, ZrV + 1; 3,26; 10 та 15 мас. % B₂O₃, ZrV + 5 та 10 мас. % Sm₂O₃, важливість яких з точки зору встановлення механізмів взаємодії з воднем була виявлена у опублікованих в літературі роботах.

Сплави досліджувалися у вітчпаленому стані, оскільки це дозволяло провести прецизійний рентгенофазовий, мікроструктурний та елементний аналіз для встановлення механізму високотемпературної взаємодії при оксидному легуванні. За морфологічними особливостями та фазовим складом слід

виділити наступні основні типи сплавів: ZrV (матричною фазою є фаза Лавеса λ_2 -ZrV₂); ZrV_{0,15} та ZrV+10 мас.%B₂O₃ (матричною фазою є α -Zr); Zr₃V₃O, ZrV+1; 3,26 мас.% B₂O₃, та 5 та 10 мас.% Sm₂O₃ (матричною фазою є η -Zr₃V₃O).

Порівняльне дослідження литих та відпалених сплавів вказало на те, що при високотемпературному відпалі відбувається суттєве зростання об'ємного вмісту кисеньвмісної η -фази, яка утворюється за перитектоїдним механізмом. Ця фаза з міжзеренної (литі сплави) стає матричною (відпалені сплави). На додаток до цього, відпал приводить до зростання розміру зерен з одночасним зменшенням протяжності міжзеренних границь.

У литих сплавах, легованих добавками оксидів, для яких властивою є аномально висока воденьсорбційна ємність, в об'ємі зерен цирконію спостерігалось утворення преципітатів субоксидних фаз, що є свідченням відновлення оксидних добавок цирконієм на першій стадії взаємодії розплав – легуючий оксид.

На основі рентгенографічного дослідження, мікроструктурного та елементного аналізу фазових складових сплаву ZrV+3,26 мас.% B₂O₃ (стехіометрія Zr₃V₃B_{0,4}O_{0,6}) встановлено, що бор у сплаві входить до складу двох фаз, а саме η -оксидбориду Zr₃V₃(B,O) та бориду ванадію V₃B₂, а кисень крім η -фази розчиняється у α -Zr, утворюючи субоксид Zr₃O. На противагу до цього, елементний аналіз сплаву ZrV + 10 мас. % Sm₂O₃ виявив наявність дрібн. дисперсних преципітатів самарію та його одночасну відсутність у складі основних фаз сплаву. Ці результати дозволили запропонувати наступні механізми фазово-структурних перетворень при взаємодії розплаву Zr-V з оксидами бору та самарію та наступному відпалі отриманих сплавів.

B ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
1. Цирконійтермія. Відновлення оксиду бору: $Zr + V + B_2O_3 \rightleftharpoons Zr_3O_{1-x} + Zr_3V_3(B,O) + V_3B_2$	1. Цирконійтермія. Відновлення Sm ₂ O ₃ : $Zr + V + Sm_2O_3 \rightleftharpoons Zr_3O_{1-x} + Zr_3V_3O + Sm$
2. Перитектичне утворення λ_2 -фази Лавеса ZrV ₂ : $Zr + 2V \rightleftharpoons ZrV_2$	Утворений Sm частково випаровується. Рештки Sm не розчиняються у жодній з наявних фазових складових.
3. Високотемпературний синтез η -оксидбориду: $ZrV_2 + Zr_3O_{1-x} + V_3B_2 \rightleftharpoons Zr_3V_3(B,O)$	2. Перитектичне утворення λ_2 -фази: $Zr + 2V \rightleftharpoons ZrV_2$; 3. Високотемпературний синтез η -фази: $Zr_3O_{1-x} + ZrV_2 \rightleftharpoons Zr_3V_3O_x$

Слід відмітити, що експериментально спостережені періоди гратки однієї з фазових складових більшості досліджених сплавів у віддаленому стані, а також матеріалів після проведення циклу абсорбція-десорбція водню – твердого розчину кисню у α -Zr ($a=3,238-3,262\text{\AA}$; $c=5,160-5,23\text{\AA}$) – виходять за межі інтервалів, наведених у літературі для періодів гратки твердого розчину кисню у α -Zr (до 30 ат. % O; $a=3,23-3,25\text{\AA}$; $c=5,15-5,18\text{\AA}$), що дозволяє ствержувати про досягнення нами вищих концентрацій кисню у металічній матриці.

Проведені дослідження виявили тісний взаємозв'язок між фазово-структурним складом сплавів та їх поведінкою при наводнованні. Так, сплав ZrV (матрична фаза – λ_2 -ZrV₂), взаємодіяє з воднем при низькій температурі (50–60 °C). Сплави ZrV_{0,15} та ZrV + 10 мас. % В₂О₃, в яких матричною фазою був α -Zr, повільно наводновалися при високих температурах (рис. 1). Сплави, матричною фазою в яких була фаза η -Zr₃V₃O (сплави ZrV, леговані добавками І, 3,26 чи 15 мас. % В₂О₃, а також 10 мас. % Sm₂O₃), наводновалися з великою швидкістю, проте лише після досягнення високої температури. Високотемпературний вакуумний відпал цих сплавів приводить до погіршення параметрів сорбції водню у порівнянні з аналогічними литими сплавами. Ймовірно причиною цього є те, що атоми кисню при відпалі мігрують до дефектних областей міжфазових границь, блокуючи низькотемпературне наводновання.

Таблиця 1.

Фізико-хімічні характеристики та синтезу гідридів досліджуваних сплавів

№ з/п	Сплав	Матрична фаза сплаву	Метод синтезу гідриду	Температурні параметри, °C ¹⁾			Маса зразка, мг	Вміст водню ²⁾ , мас. %	V _{мас} ²⁾ , мбар хв·г
				T _п	T _м	T _к			
1.	ZrV	λ_2 -ZrV ₂	HDТА	40	50	55	101	–	–
2.	ZrV _{0,15}	α -Zr	ТРА	240	385	520	80	1,42	750
	–	–	HDТА	340	420	460	84	–	–
3.	Zr ₃ V ₃ O	η -Zr ₃ V ₃ O	ТРА	175	240	325	44	1,42	227
4.	ZrV+1 мас. % В ₂ О ₃	η -Zr ₃ V ₃ O	ТРА	340	430	445	47	1,61	5987
5.	ZrV+3,26 мас. % В ₂ О ₃	η -Zr ₃ V ₃ O	ТРА	–	355	–	77	1,56	2,9·10 ⁴
	–	–	HDТА	320	330	360	95	–	–
6.	ZrV+10 мас. % В ₂ О ₃	α -Zr	ТРА	300	450	555	60	0,85	533
7.	ZrV+15 мас. % В ₂ О ₃	–	ТРА	–	390	–	70	0,72	6770
8.	ZrV+5 мас. % Sm ₂ O ₃	η -Zr ₃ V ₃ O	HDТА	25	45	50	110	–	–
9.	ZrV+10 мас. % Sm ₂ O ₃	η -Zr ₃ V ₃ O	HDТА	–	290	–	87	–	–

Примітки: ¹⁾ T_п, T_м, T_к – температури початку, максимуму та кінця реакції взаємодії з воднем.

²⁾ Вміст водню у гідриді та максимальна швидкість взаємодії розраховані для зразків, синтезованих методом ТРА. При цьому не досягалися максимальні значення воденьсорбційної ємності сплавів.

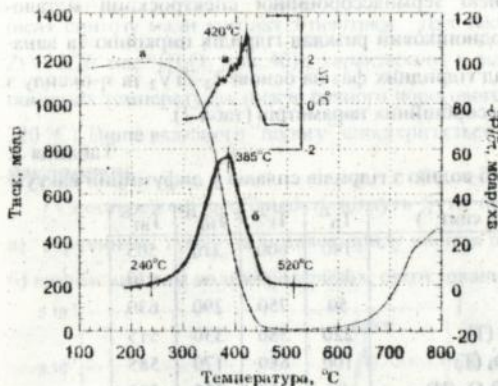


Рис. 1. Синтез гідриду сплаву $ZrV_{0.1}$ (а, б – метод ТРА; в – метод НДТА). а – тиск водню, б – швидкість поглинання водню; в – ДТА.

При дослідженні сплавів ZrV , легованих добавками оксиду B_2O_3 , було виявлено, що зростання кількості оксиду у сплаві вище певної межі приводить до зменшення воденьсорбційної смності сплаву. Такі зміни пояснюються як зміною кількості η -фази у сплаві, так і зменшенням періоду ґратки η -фази та пов'язаним з цим зменшенням розмірів порожнин у структурі. Можливою причиною цього є входження бору до складу η -фази та пасивуюча дія його великих кількостей на процес гідрیدоутворення (рис 2).

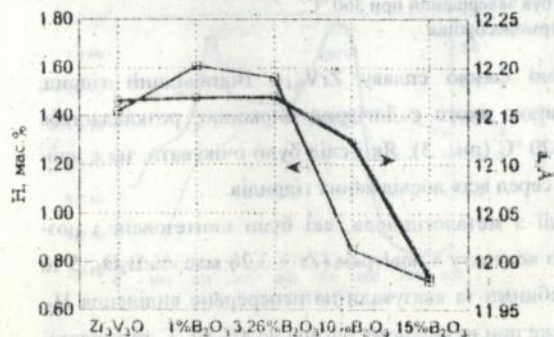


Рис. 2. Зміна воденьсорбційної смності та періоду ґратки η -фази при зростанні вмісту оксиду бору у складі шихти сплавів $ZrV+B_2O_3$.

Фазово-структурний аналіз досліджених сплавів вказав на наявність в їх складі чотирьох гідрیدоутворюючих фаз, а саме: α -Zr (субоксиду Zr), V, λ_2 - ZrV_2 та η -оксиду (оксидобориду). Згідно з відомими з літератури даними, при гідрідоутворенні водень втілюється у порожнини $[Zr_4]$ (α -Zr), $[V_6]$ (V), $[Zr_2V_2]$ та $[ZrV_3]$ (λ_2 - ZrV_2), $[Zr_3V]$ та $[Zr_2V_2]$ (η -оксид).

У відповідності з теорією термодесорбційної спектроскопії металогідридів можна передбачити однопиковий розклад гідридів цирконію та ванадію та багатостадійний розклад гідридних фаз на основі λ_2 -ZrV₂ та η -оксиду з ймовірною подібністю термодесорбційних параметрів (табл. 2).

Таблиця 2.

Характеристики термодесорбції водню з гідридів сплавів у дифузійній вакуум

	Гідрид сплаву (мет. синт. ¹⁾)	T _п ²⁾	T _к ²⁾	T _{пт} ²⁾	T _{вт} ²⁾
1.	ZrV (H)	140	600	210	505
2.	ZrV _{0,15} (T)	300	660	-	620
3.	ZrV ₂ (литий) (H)	50	750	290	630
4.	Zr ₃ V ₃ O (порошок) (T)	220	580	330	515
5.	ZrV + 1 мас.% V ₂ O ₃ (T)	100	680	170	585
6.	ZrV + 3,26 мас.% V ₂ O ₃ (H)	50	650	225	525
7.	ZrV + 3,26 мас.% V ₂ O ₃ (T) ³⁾	220	360	290	-
8.	ZrV + 10 мас.% V ₂ O ₃ (T)	270	650	310	515
9.	ZrV + 15 мас.% V ₂ O ₃ (T) ⁴⁾	190	500	240	450
10.	ZrV + 5 мас.% Sm ₂ O (H)	40	650	280	530
11.	ZrV + 10 мас.% Sm ₂ O ₃ (H)	80	620	265	510

Примітки: ¹⁾ Метод синтезу гідриду. (T) – T[°]A, (H) – HDTA.

²⁾ Температури: T_п – початок десорбції; T_к – кінець десорбції;

T_{пт} – низькотемпературний пік; T_{вт} – високотемпературний пік

³⁾ Терморозклад був завершений при 360 °C;

⁴⁾ T_г – окислювальна термодесорбція.

Цирконій є матричною фазою сплаву ZrV_{0,15}. Відповідний гідрид, основною складовою частиною якого є дигідрид цирконію, розкладається одностадійно з піком при 620 °C (рис. 3). Як і слід було очікувати, це є найвища температура розкладу серед всіх досліджених гідридів.

Спектри термодесорбції з металогідридів, які були синтезовані і розкладені у приладі HDTA без контакту з повітрям (Zr + 3,26 мас. % V₂O₃; 5 та 10 мас.% Sm₂O₃), були подібними та вказували на неперервне виділення H₂. Це виділення починається вже при незначному нагріві до 40–80 °C та характеризується наявністю двох піків – низькотемпературного (225–280 °C) та високотемпературного (510–530 °C). Характерною особливістю цих спектрів є те, що виділення водню спостерігається у широкому інтервалі температур, що свідчить про те, що η -гідрид має природу протяжного твердого розчину водню у металічній матриці. Подібний характер десорбції водню має місце і для гідриду сплаву ZrV, в якому матричною була фаза Лавеса λ_2 -ZrV₂.

Третій тип спектрів термодесорбції спостерігається для металогідридів, які після синтезу мали контакт з повітрям. Для таких гідридів (наприклад, гідрид $ZrV+3,26 \text{ мас. \% } B_2O_3$ (рис.4б)), характерним є відсутність десорбції водню при помірних температурах нижче певного порогового значення (в даному випадку – 220 °С). Вище вказаного “порогу” спостерігається десорбція з яскраво вираженим максимумом.

Спостережені особливості можуть бути пов'язані з дією двох факторів:

- “отруєнням” поверхні металогідриду киснем повітря;
- вищим вмістом водню у гідридах, синтезованих методом НДТА.

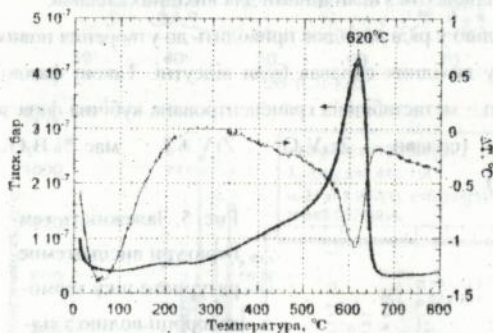
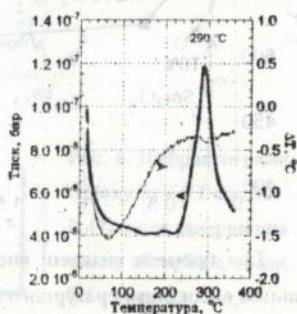
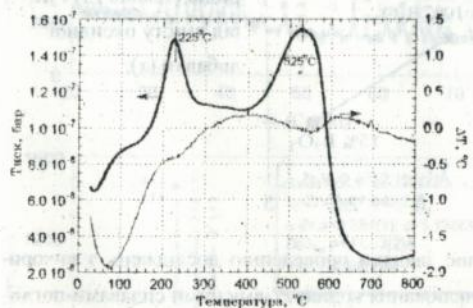


Рис. 3. Терморозклад гідриду відпаленого сплаву $ZrV_{0,15}$ в умовах дифузійного вакууму.



а

б

Рис. 4. Терморозклад гідриду відпаленого сплаву $ZrV+3,26 \text{ мас. \% } B_2O_3$ в умовах дифузійного вакууму: а – зразок, синтезований у приладі НДТА; б – зразок, синтезований методом ТРА ($T_{\text{max}}=360 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що при введенні кисню до складу сплаву максимум високотемпературного піку термодесорбції з утвореного при наводнюванні оксигідриду цирконію зсувається до нижчих темпе-

ратур в середньому на 100 °С, що вказує на зменшення енергії зв'язку Zr-H у присутності кисню, наявного у металічній матриці (див. табл. 3 та рис. 4).

Рентгенівський фазовий аналіз сплавів після проведення циклу абсорбція-десорбція водню виявив, що:

1. Десорбція водню з металогідридів в умовах динамічного вакууму 10^2 Па та максимальної температури нагріву 800 °С завершується повним видаленням водню з металічної матриці (див. рис. 6–8). При цьому відбувається зворотнє утворення вихідних фазово-структурних складових, періоди кристалічної ґратки яких в межах похибки вимірювань співпадають з величинами для вихідних сплавів.

2. Цикл абсорбція-десорбція водню у ряді випадків приводить до утворення нових фаз негідридної природи, які у вихідних сплавах були відсутні. Такою фазою, зокрема, є "субоксид" цирконію – метастабільна граніцентована кубічна фаза зі структурою типу NaCl (сплави $Zr_3V_3O_x$, $ZrV + 1$ мас. % B_2O_3 , $ZrV + 5$ мас. % Sm_2O_3 та $ZrV_{0.15}$).

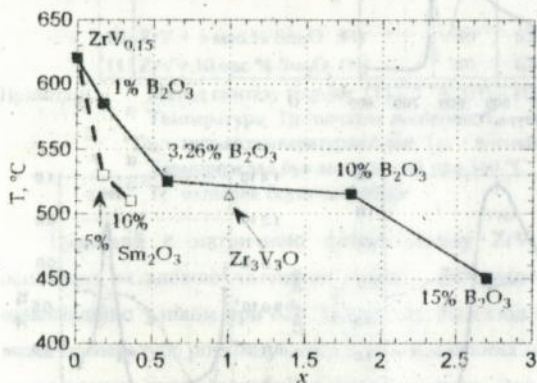


Рис. 5. Залежність температури високотемпературного піку термо-десорбції водню з гідридів сплавів $Zr_3V_3R_yO_x$ від вмісту оксидної добавки (x).

Такі процеси виявлені вперше завдяки проведенню досліджень з використанням високотемпературного циклювання водню Zr-вмістими сплавами-поглиначами водню, коли досягається його повне видалення з металічної матриці. Ці результати є прямим експериментальним свідченням суттєвого зростання дифузійної рухливості атомів металів у металічній матриці в присутності гідридного водню.

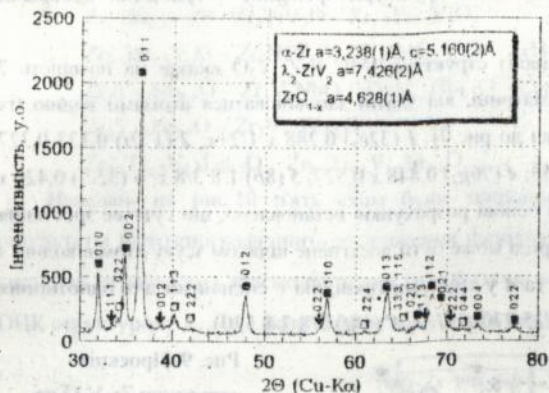


Рис. 6. Дифрактограма сплаву $ZrV_{0.15}$ після терморозкладу його гідриду у дифузійному вакуумі.

Фазові складові:
 α -Zr (■); λ_2 -ZrV₂ (□);
 ZrO_{1-x} (▼).

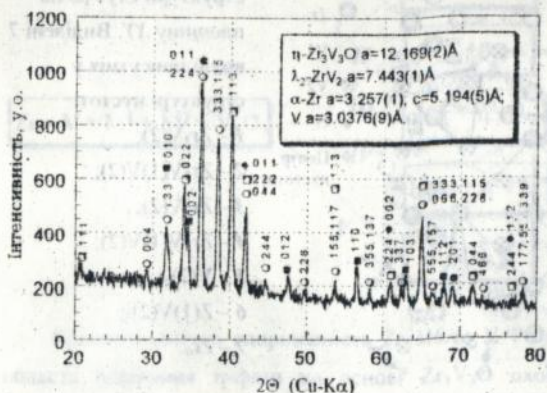


Рис. 7. Дифрактограма відпаленого сплаву ZrV + 1 мас.% B₂O₃.

Фазові складові:
 η -фаза Zr₃V₃O (○);
 λ_2 -ZrV₂ (□); α -Zr (■);
 V (◆).

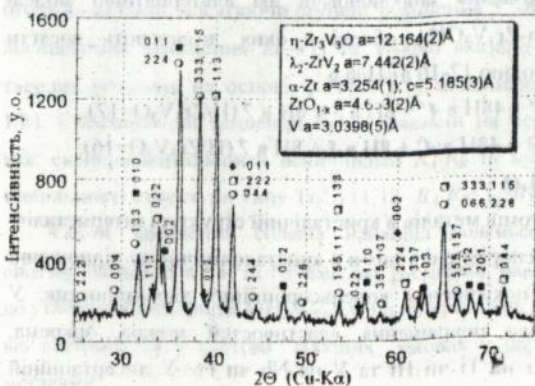


Рис. 8. Дифрактограма сплаву ZrV + 1 мас.% B₂O₃ після завершення циклу абсорбція-десорбція водню.

Фазові складові:
 η -фаза Zr₃V₃O (○);
 λ_2 -ZrV₂ (□); α -Zr (■);
 ZrO_{1-x} (▼); V (◆).

Кристалохімічний аналіз структури η-гібриду з гранично високими вмістами водню.

Кристалохімічний аналіз структури ІМС η-Zr₃V₃O вказав на наявність 7 видів пустот металічної матриці, які здатні заповнюватися атомами водню (їх огранка наведена у підписі до рис.9): 1 (32e₁) 0,288 x 1/2+x; 2 (1'2f) 0,123 0,327 0,817; 3 (96g₁) 0,780 x 0,153; 4 (96g₂) 0,848 x 0,527; 5 (8b) 1/8 3/8 x; 6 (32e₂) 0,420 x x; 7 (8a) 1/8 x 1/2 + x. На основі розрахунків встановлено, що суттєве зростання вмісту водню у металогібриди може бути досягнене шляхом зсуву атомів водню з тетраедричних позицій 2 та 4 у три угні грані, які є спільними для однотипних сусідніх пустот (2' (96d) 125 270 y+1/2; 4' (48f) 7/8 7/8 520).

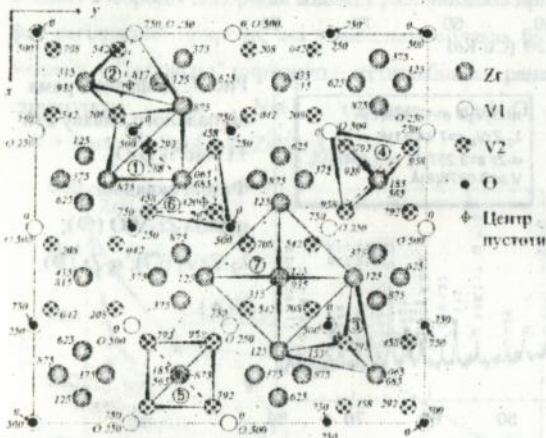


Рис. 9. Проекція структури Zr₃V₃O на площину XY. Виділені 7 видів присутніх у структурі пустот:

- 1 – Zr₃V(2);
- 2 – Zr₂V(1)V(2);
- 3 – Zr₃V(2);
- 4 – Zr₂V(1)V(2);
- 5 – V(2)₃;
- 6 – Z(1)V(2)₂;
- 7 – Zr₆.

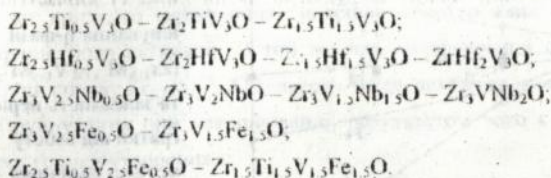
Проведений аналіз дозволив запропонувати дві альтернативні моделі будови гібридної фази η-Zr₃V₃OH_n, обидві з яких дозволяють досягти гранично високих вмістів водню 12-16 ат.Н/ф.о.:

I. 32Н в 1 + 96Н в 2' + 48Н в 4' + 8Н в 5 + 8Н в 7 (Н/Zr₃V₃O=12).

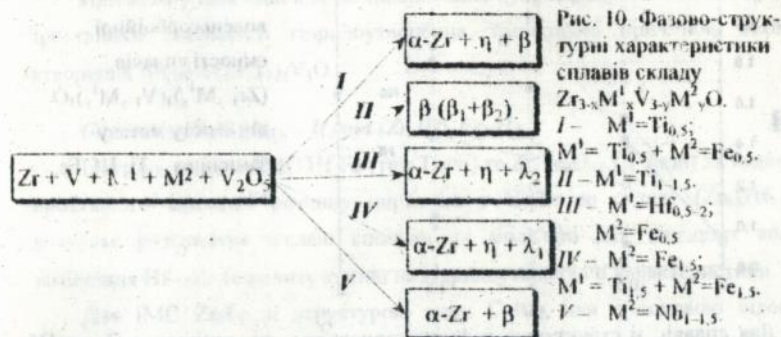
II. 96Н в 2' + 96Н в 3 + 48Н в 4' + 8Н в 5 + 8Н в 7 (Н/Zr₃V₃O=16).

Сплави (Zr,M¹)₃(V,M²)₃O.

Часткове заміщення атомів металів в кристалічній структурі інтерметалічного абсорбента водню на споріднені з ними в кристалохімічному відношенні атоми може привести до покращення воденьсорбційних характеристик. У випадку сплавів Zr-V таке покращення властивостей можна, зокрема, очікувати при заміщенні Zr на Ti чи Hf та V на Nb чи Fe. У дисертаційній роботі були досліджені наступні ряди заміщених сплавів:



Наведені на рис.10 п'ять схем були запропоновані нами на основі результатів рентгенографічного дослідження фазових рівноваг у досліджених системах та описують взаємодію у них (η – фаза на основі $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$; β – фаза з ОЦК структурою; λ_1, λ_2 – фази Лавеса типу MgZn_2 та MgCu).



Кристалохімічна спорідненість Zr-Hf та V-Fe проявляється у тому, що область існування η -фази на основі $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$ охоплює весь досліджений інтервал складів, досягаючи ступені заміщення 5%–67% (рис.11). В той же час, дослідження заміщення $\text{Zr} \rightarrow \text{Ti}$ та $\text{V} \rightarrow \text{Nb}$ вказало на утворення обмежених твердих розчинів на основі $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}$ (з максимальним ступенем заміщення 1/6). Спостережені тенденції були пояснені на основі аналізу відповідності між експериментальними величинами R_A, R_B та кристалохімічним критерієм стабільності структури типу Ti_2Ni ($1,15 < R_A, R_B < 1,26$).

Серед заміщених сплавів найвища воденьсорбційна ємність (рис.12) спостерігається для Ti- та Nb-вмісних β -сплавів, наводнення яких приводить до утворення дигідридів $\text{MH}_{2,00-2,05}$. Слід підкреслити, що наводнення цих сплавів відбувається у суттєво "м'якших" умовах у порівнянні з індивідуальними металами.

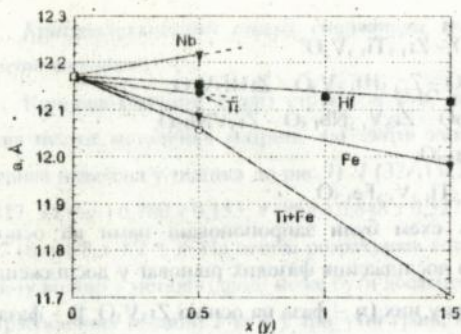


Рис. 11. Области існування η -фази $(Zr_{1-x}M^1_x)(V_{1-y}M^2_y)_3O$ та залежність періодів її ґратки від вмісту металу-замісника – Ti, Hf, Fe, Nb.

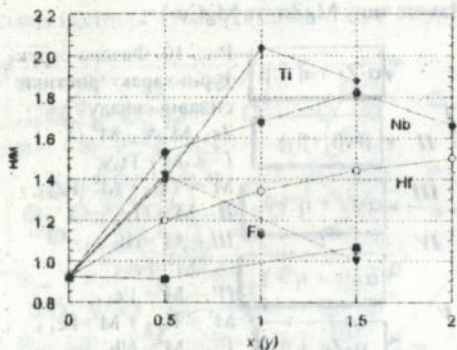


Рис. 12. Залежність воденьсорбційної ємності сплавів $(Zr_{1-x}M^1_x)(V_{1-y}M^2_y)_3O$ від вмісту металу-замісника – Ti, Hf, Fe, Nb.

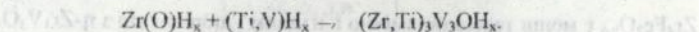
Для сплавів зі структурою η -фази встановлено, що заміщення Zr на Hf приводить до поступового зростання H/M. В той же час, заміщення Zr та V на менші за розмірами атоми Ti та Fe впливає на зміну воденьсорбційної ємності несуттєво.

Всі сплави складу $(Zr_{1-x}M^1_x)_3V_3O$ характеризуються ускладненістю активації у порівнянні з базовою композицією Zr-V-O. Причинами цього є: а) зміни фазово-структурного складу сплавів, зокрема перехід $\eta \rightarrow \beta$ з одночасною зміною механізму гідридного диспергування з крихкого на в'язке руйнування та зменшенням дифузійної рухливості водню у матеріалах; б) "хімічні" фактори, зокрема, менша активність Hf-вмісних сплавів у порівнянні з Zr-вмісними аналогами.

Порівняння мікроструктурних особливостей сплавів $Zr_1V_{1.5}Fe_{1.5}O$ (крихке руйнування) та $Zr_{1.5}Ti_{1.5}V_3O$ (в'язке руйнування) підтвердило висновок про реалізацію двох принципово відмінних схем декриптації цих сплавів при гідридоутвор. ні. Так, наявність тріщин та пор у сплаві $Zr_1V_{1.5}Fe_{1.5}O$ (схиль-

ність до крихкого руйнування) пояснює спостережене експериментально спрощення його активації. В той же час, морфологічні особливості мікроструктури сплаву $Zr_{1,5}Ti_{1,5}V_3O$ вказують на те, що єдино можливим для нього є в'язке руйнування при наводнюванні, результатом чого є низька швидкість процесу гідридоутворення.

Дослідження процесів абсорбції-десорбції водню $\beta_1+\beta_2$ -сплавом Zr_2TiV_3O , вказало на те, що циклювання гідридоутворення – розклад металогідриду приводить до поступової перебудови металічної матриці за схемою:

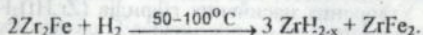


При цьому вже однократне циклювання супроводжується багатократним зростанням активності гідридоутворення, ймовірно причиною якого є утворення η -фази $(Zr,Ti)_3V_3O$.

Системи $Zr_4Fe_2O_{0,6} - H_2$ та $(Zr,Hf)_2Fe - H_2$

Ізоструктурність IMC Hf_2Fe (тип Ti_2Ni) та $Zr_4Fe_2O_{0,6}$ (η -фаза) та наявність протяжного твердого розчину цирконію у Hf_2Fe до складу $(Zr_{0,6}Hf_{0,4})_2Fe$ дозволяє розглядати згадані сполуки як модельні для вивчення впливу заміщення $Hf \rightarrow Zr$ та впливу кисню на гідридоутворюючі характеристики.

Для IMC Zr_2Fe зі структурою типу $CuAl_2$, яка є основою відомого воденьгетерного сплаву ST-198, була вперше серед сплавів цирконію встановлена зворотність його диспропорціонування при наводнюванні, яке відбувається вже при незначному підвищенні температури вище кімнатної:



Повна регенерація металічної матриці була виявлена при вакуумній десорбції (з піком при $610^\circ C$), вказуючи на перше успішне проходження процесу Гідрування-Диспропорціонування-Десорбції-Регенерації у Zr -вмісних сплавах.

На відміну від сплавів системи $Zr-V$ -оксид, які були досліджені раніше у ФМІ НАН України, сплави $Zr-Fe$ -оксид раніше не вивчалися. Для вибору кола оксидів, при легуванні якими у системі $Zr-Fe$ -оксид може утворюватися фаза зі структурою Ti_2Ni , нами була проведена термодинамічна оцінка стабільності η -оксиду в системі $Zr-Fe-O$. Дослідження показали, що утворення η -фази у системі $Zr-Fe-O$ вимагає суттєво більш жорстких експеримен-

гальних умов у порівнянні з системою Zr-V-O, а саме тривалого високотемпературного відпалу сплавів $Zr_4Fe_2O_{0,6}$ та $Zr_4Fe_2(B_2O_3)_{0,2}$ при 1000 °C.

Термодинамічні розрахунки рівноваг при високотемпературній (2000 К) взаємодії компонентів в системах Zr-Fe-оксид R_xO_y (їх результати наведені на рис. 13) виявили, що утворення η -оксиду $Zr_4Fe_2O_{0,6}$ переважає для оксидів Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , B_2O_3 та FeO . На протилегу до них, взаємодія з утворенням η -фази є малоймовірною для $R_xO_y = Al_2O_3$, Sm_2O_3 , Nd_2O_3 та ZrO_2 . Взаємне порівняння систем Zr-Fe- R_xO_y та Zr-V- R_xO_y показує, що утворення η - $Zr_4Fe_2O_{0,6}$ є менш термодинамічно вигідним у порівнянні з η - Zr_3V_3O .

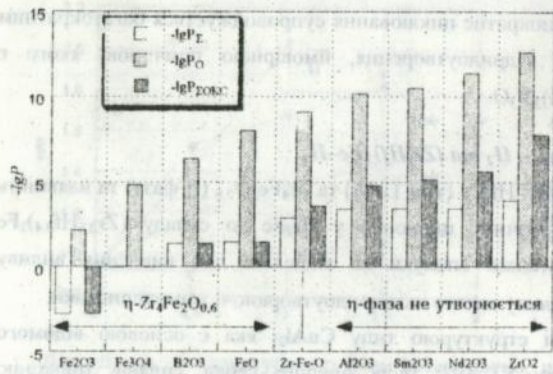


Рис. 13. Парціальний тиск компонентів газової фази над розплавом Zr-Fe- R_xO_y . Критерій утворення η -фази: більший сумарний тиск кисеньвмісних компонентів газової фази у порівнянні з системою Zr-Fe-O: $-lgP_{\Sigma}^{Zr-Fe-R_xO_y} < -lgP_{\Sigma}^{Zr-Fe-O}$.

Воденьсорбційна ємність квазібінарних сполук $Hf_2Fe-Zr_{1,2}Hf_{0,8}Fe$ практично не залежить від співвідношення Hf/Zr і знаходиться в інтервалі 4,8–5,0 ат.Н/ф.о. ІМС. Утворення насичених гідридів $(Zr,Hf)_2FeH_{4,77-4,95}$ супроводжується дуже близьким за величиною зростанням об'єму елементарних комірок структур на 22,7–24,3 % при абсолютних величинах $a=12,91-13,04\text{\AA}$. Проте, збагачення Hf приводить до суттєвого зниження термостабільності, що проявляється у появі додаткового низькотемпературного ($T_{max}=155\text{ °C}$) піку терморозкладу на додаток до основного піку, характерного для всіх гідридів ($T_{max}=375-385\text{ °C}$).

Суттєва відмінність воденьсорбційних характеристик кисеньвмісних сплавів $Zr_4Fe_2O_{0,6}$ та $Zr_4Fe_2(B_2O_3)_{0,2}$ полягає у деякому зменшенні їх Н-сорбційної ємності (на 10–20%) та помітному ускладненні активації першого гідридоутворення.

Дослідження магнітної сприйнятливості та ^{57}Fe Месс-бауерівських спектрів сполук $\text{Zr}_4\text{Fe}_2\text{O}_{0,6}$, $\text{Zr}_4\text{Fe}_2(\text{B O}_3)_{0,2}$, $(\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{Fe}$ ($x=0,2; 0,4; 0,6$) показали, що наводнювання викликає низькотемпературне магнітне впорядкування у всіх досліджених системах (див. рис. 14).

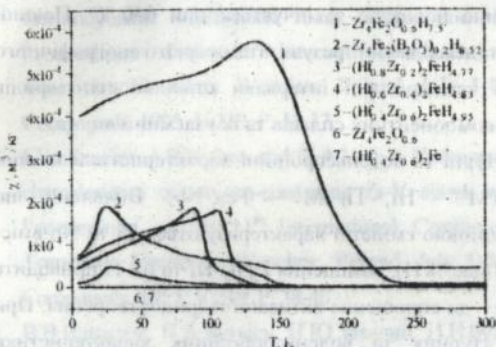


Рис. 14. Магнітна сприйнятливість для гідридів Zr-Fe-O та Zr-Hf-Fe та вихідних сплавів.

ВИСНОВКИ

1. На основі результатів електронно-мікроскопічного дослідження та рентгівського експерименту вперше встановлені механізми високотемпературної взаємодії оксидів B_2O_3 та Sn_2O_3 з матрицею сплаву Zr-V та виявлені причини покрущення воденсорбційних характеристик. Виявлено, що бор та кисень одночасно входять до складу металічної матриці з утворенням η -оксидориду з підвищеною активністю гідридування, при зменшеному вмісті у ній бору у порівнянні зі складом оксиду. Експериментально ідентифіковано утворення преципітатів бориду ванадію V_3B_2 . Виявлено індуковане воднем формування ГЦК субоксиду ZrO_{1-x} . Встановлено, що самарій після його відновлення з металооксиду утворює преципітати, які каталізують процес гідридування.
2. Вперше встановлено, що в присутності гідридного водню суттєво зростає швидкість дифузії атомів металів та кисню в цирконійвмісних сплавах, завдяки чому відбувається ряд послідовних фазово-структурних та магнітних перетворень, пов'язаних у перш чергу з перерозподілом хемосорбованого кисню між наявними фазами та утворенням нових сполук, зокрема, за механізмом Гідридування-Диспропорціонування-Десорбції-Регенерації.
3. Вперше серед Zr-вмісних сполук для інтерметаліду Zr_2Fe виявлене повне проходження процесу Гідридування-Диспропорціонування-Десорбції-Регене-

- рації. Встановлено, що циклювання абсорбція-десорбція водню індукує фазово-структурні перетворення β -сплаву Zr_2TiV_3O , внаслідок яких формується η -оксид з відповідними змінами воденьсорбційних характеристик.
4. Встановлено, що вакуумна десорбція водню з гідридів багатокомпонентних сплавів на основі цирконію повністю закінчується при 650 °С. Повний розклад гідридних фаз підтверджено результатами рентгенографічного експерименту. Визначені температурні інтервали стабільності гідридів фазових складових багатокомпонентних сплавів та їх взаємний вплив.
 5. Досліджено фазово-структурні та воденьсорбційні характеристики композицій $(Zr, M^1)_3(V, M^2)_3O$ (M^1 – Hf, Ti; M^2 – Fe, Nb). Виявлено, що максимальною воденьсорбційною ємністю характеризуються Ti та Nb-вмісні сплави ОЦК фаз (до 3,0 мас.% Н). Заміщення Zr на Hf та на Ti приводить до ускладнення, а V на Fe – до спрощення активації гідридоутворення. При дослідженні фазово-структурних та воденьсорбційних характеристики сплавів Zr-Fe-O та $(Hf, Zr)_2Fe$ встановлено, що заміщення Zr на Hf не впливає на воденьсорбційну ємність та об'ємні ефекти гідридоутворення, проте приводить до зниження термостабільності гідридних фаз. Для сплавів $Zr_4Fe_2O_x$ та $(Zr, Hf)_2Fe$ виявлене індуковане гідридоутворенням магнітне впорядкування металічної матриці.
 6. На основі термодинамічного розрахунку окреслено ряд металооксидів, введення яких до складу сплаву може привести до утворення η -фази $Zr_4Fe_2O_{0,6}$. Встановлено, що утворення η - $Zr_4Fe_2O_{0,6}$ є менш термодинамічно вигідним у порівнянні з η - Zr_3V_3O .
 7. Проведено кристалохімічний аналіз структури гідриду η -оксиду з аномально розширеною кристалічною ґраткою. Запропоновані найбільш ймовірні моделі будови гідридних фаз, які пояснюють підвищену воденьсорбційну ємність.

Основний вміст дисертації викладений у роботах:

1. V.A.Yartys, I.Yu.Zavaluy, M.V.Lototsky, A.B.Riabov and Yu.F.Shmal'ko. Oxygen-, boron- and nitrogen-containing zirconium-vanadium alloys as hydrogen getters with enhanced properties. // Abstracts of the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications. Uppsala, Sweden, 8-12 June, 1992, P.187 та

- Z.Phys.Chemie. 1994. Bd.183. S. 485-489; Proceedings of the 3rd International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications. Uppsala, 1992, Volume II. P.1541-1545.
2. I.Yu.Zavaliy, M.V.Lototsky, A.B.Riabov and V.A.Yartys. Oxide-modified Zr-Fe alloys: thermodynamic calculations, X-ray analysis and hydrogen absorption properties.// Proceedings of the 11th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. Wroclaw, Poland, July 5-8, 1994, P.38 та J.Alloys and Compounds. 1995. V.219. P. 34-37.
 3. I.Yu.Zavaliy, A.B.Riabov and V.A.Yartys. Hydrogen absorption and phase structural characteristics of oxygen-containing Zr-V alloys substituted by Hf, Ti, Nb, Fe.// Proceedings of the 11th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. Wroclaw, Poland, July 5-8, 1994. P.39 та J.Alloys and Compounds. 1995. V.219. P. 38-40.
 4. В.В.Панасюк, В.А.Яртысь, И.Ю.Завалий, И.И.Булык, В.В.Павленко, А.Б.Рябов, А.И.Штогрин. Новые высокоэффективные металлогидридные абсорбенты водорода на основе сплавов редкоземельных металлов и циркония.// Сб. информ. материалов 1-го Международного семинара "Металл-водород-92". Донецк, 15-19 сентября 1992 г. Ч.II. С.19.
 5. В.А.Яртысь, И.Ю.Завалий, А.Б.Рябов, М.В.Лотоцкий, Ю.Ф.Шмалько. Геттеры водорода с улучшенными характеристиками на основе кислород-, бор- и азот-содержащих сплавов цирконий-ванадий.// VI Совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Тезисы докладов, Львов, 21-25 сентября 1992 г. С.244.
 6. В.А.Яртысь, И.Ю.Завалий, А.Б.Рябов. Водородсорбционные свойства сплавов на основе Zr-V, содержащих η-фазу.// Тезисы докладов III Межреспубликанской конференции "Водородное материальное звено и химия гидридов". Кативели, 8-14 октября 1993 г. С.56.
 7. V.A.Yartys, V.V.Panasyuk, I.Yu.Zavaliy, A.B.Riabov. Hydrogenation and crystallographic properties of η -(Ti,Zr,Hf)₂(Fe,V,Nb)₂O oxides.// Proceedings of the International Symposium on Metal-Hydrogen systems. Fundamentals and Applications. Fujiyoshida, Japan, November 6-11, 1994. III-P.40.
 8. A.B.Riabov, I.Yu.Zavaliy and B.P.Tarasov. (Zr,Hf)₂Fe and (Zr,Hf)₂FeO_x alloys: phase composition, crystallographic parameters, hydrogen absorption properties.// Proceedings of the International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides". Catziveli, Ukraine, September 2-8, 1995. P.26.

9. I.Yu.Zavalii, A.B.Riabov and V.A.Yartys. Oxygen-containing Zr-based alloys with increased hydrogen absorption capacity// Proceedings of the International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides". Catziveli, Ukraine, September 2-8, 1995. P.27.
10. I.Yu.Zavalii, A.B.Riabov. The hydrogenation of $Zr_3M_3O_x$ ($M - V, Cr, Mn$) and $Zr_4M_2O_x$ ($M - Fe, Co, Ni$) compounds// Sixth International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Lviv, Ukraine, September 26-29, 1995. Abstracts. P.21.
11. I.Zavalii, A.Riabov, V.Yartys, G.Wiesinger, G.Hilsher, B.Tarasov. $(Hf,Zr)_2Fe$ and $Zr_4Fe_2O_x$ alloys and their hydrides: phase equilibria, crystal structures and magnetic properties// Abstracts of the International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications. Les Diablerets, Switzerland, August 25-30, 1996. F2.23P.

АННОТАЦИЯ

Рябов А.Б. Водородсорбирующие кислородсодержащие сплавы на основе циркония и индуцированные водородом фазово-структурные превращения:

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Львовский государственный университет им. И.Франко, Львов, 1997.

Защищаются результаты исследований фазово-структурных и водородсорбционных характеристик сплавов $Zr-V$, $Zr-V-O$, $(Zr,M^1)_3(V,M^2)_3O$ ($M^1 - Ti, Hf; M^2 - Fe, Nb$), $Zr_4Fe_2O_x$ и $(Hf,Zr)_2O$, представленные в 11 публикациях.

Впервые установлен механизм высокотемпературного взаимодействия в сплавах $Zr-V$, модифицированных добавками оксидов V_2O_5 и Sn_2O_3 , объясняющий улучшение их водородсорбционных характеристик.

Впервые обнаружено, что присутствие гидридного водорода в цирконийсодержащих сплавах существенно облегчает диффузию атомов металлов и кислорода, благодаря чему происходит ряд фазово-структурных и магнитных превращений, связанных с образованием новых соединений, в частности, по механизму Гидрирования-Дистропорционирования-Десорбции-Регенерации.

На основе кристаллохимического анализа структуры γ - Zr_3V_3O предложена модель строения гидрида, объясняющая anomalно высокое содержание водорода в гидридах с таким типом структуры.

Обнаружено наличие индуцированного водородом магнитного упорядочения в гидридах соединений $(Hf,Zr)_2Fe$ и $Zr_4Fe_2O_{0.6}$.

A.B. Riabov. Hydrogen absorbing oxygen-containing Zr-based alloys and hydrogen-induced phase-structural transformations.

Ph D. Thesis on the speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. I.Franko Lviv State University, Lviv, 1997.

The results of the studies on the phase-structural and hydrogen sorption characteristics of Zr-V, Zr-V-O, $(Zr, M^1)_3(V, M^2)_3O$ (M^1 – Ti, Hf, M^2 – Fe, Nb), $Zr_4Fe_2O_x$ and $(Hf, Zr)_2O$ alloys, are defended. The work was covered in 11 publications.

The mechanisms of the high-temperature interaction of Zr-V alloys with the B_2O_3 and Sn_2O_3 oxides, providing an improvement of their hydrogen absorption characteristics, have been proposed for the first time.

It has been indicated at first that hydride-type hydrogen dwelling in the zirconium-containing alloys substantially facilitates the diffusion of metal and oxygen atoms, thus causing substantial phase-structural and magnetic transformations. As a result, a formation of a number of new compounds was observed, particularly those originating from the Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination process.

Based on the crystal chemical analysis of the structure of η - Zr_3V_3O , two structural models of the corresponding hydride have been proposed, which are consistent with the enhanced hydrogen absorption capacity of this material.

Hydrogen-induced magnetic ordering in the hydrides of $(Hf, Zr)_2Fe$ and $Zr_4Fe_2O_6$ have been observed.

Ключові слова: гідриди; сплави цирконію; фазові перетворення; воденьсорбційні параметри; магнітне впорядкування.



433670

Ав 38.317

Підписано до друку 01.08.97. Формат 60*84/16. Папір друк. N 1
Друк офсетн. Умовн. друк. арк. 1,5. Умовн. фарб. відб. 1,5.
Обл.-вид. арк. 1,7. Тираж 100. Замовлення 187.
Машинно - офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
ім. І. Франка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.