

УДК 548.736.4, 546.3-19'11

## ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ Ho–Hf–Fe ТА ВОДНЕСОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ СПЛАВІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ Ho<sub>2-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0,51)

А. Лук'янова<sup>1</sup>, В. Левицький<sup>1</sup>, В. Бабіжецький<sup>1</sup>, О. Мякуш<sup>2</sup>, Б. Котур<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна,  
e-mail: kotur@franko.lviv.ua

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет України,  
вул. Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

На підставі рентгенофазового, рентгеноструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Ho–Hf–Fe при 800 °С. Виявлено існування трьох твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук Ho<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (Ho<sub>2-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>17</sub>, 0 ≤ x ≤ 1,14; СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>; СП *hP38*; ПГ *P6<sub>3</sub>/mmc*; a = 0,8431(4)–0,8443(4) нм; c = 0,8302(5)–0,8204(7) нм); HoFe<sub>3</sub> (Ho<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>3</sub>, 0 ≤ x ≤ 0,48; СТ PuNi<sub>3</sub>; СП *hR36*; ПГ *R3m*; a = 0,5098(3)–0,5051(1) нм; c = 2,446(3)–2,422(1) нм); HoFe<sub>2</sub> (Ho<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>, 0 ≤ x ≤ 0,51; СТ MgCu<sub>2</sub>; СП *cF24*; ПГ *Fd3m*; a = 0,7315(2)–0,7185(3) нм).

Досліджено воднесорбційні властивості чотирьох сплавів твердого розчину Ho<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (x = 0; 0,1; 0,2; 0,4). Гідрювання бінарної сполуки HoFe<sub>2</sub> зумовлює зниження симетрії її структури (HoFe<sub>2</sub> – кубічна, СТ MgCu<sub>2</sub>; HoFe<sub>2</sub>H<sub>4,39</sub> – тригональна, СТ TbFe<sub>2</sub>). Гідриди сплавів Ho<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (x = 0,1; 0,2) зберігають структуру відповідних негідрованих зразків. Заміщення Гольмію на Гафній суттєво знижує воднесорбційну ємність сплавів. Зразки Ho<sub>0,6</sub>Hf<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub> та Hf<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (x = 0; 0,1; 0,2; 0,4) за кімнатної температури та тиску H<sub>2</sub> 0,1 МПа водню не поглинають.

*Ключові слова:* потрійна система, фазові рівноваги, твердий розчин, металогідриди.

Дослідження характеру взаємодії компонентів у системі Ho–Hf–Fe є частиною систематичного вивчення систем R–{Ti, Zr, Hf}–Fe (R – рідкісноземельний метал) для пошуку нових інтерметалічних сполук, які можна використовувати як ефективні акумулятори водню.

Серед потрійних систем R–{Ti, Zr, Hf}–Fe діаграми фазових рівноваг побудовані в повному концентраційному інтервалі лише для систем Y–Ti–Fe при 600 °С [1], Y–Hf–Fe при 800 °С [2], Er–Ti–Fe при 700 °С [3], Gd–Zr–Fe при 800 °С [4] та для системи Gd–Ti–Fe при 1100 °С в області 70–100 ат. % Fe [5]. В інших системах досліджували лише структуру і фізичні властивості сплавів R<sub>1-x</sub>T<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (R – рідкісноземельний метал, T – гідрidotвірний метал (Zr, Hf)) та їхніх гідридів [6–9].

Наша мета – побудувати ізотермічний переріз діаграми стану системи Ho–Hf–Fe в повному концентраційному інтервалі при 800 °С та дослідити вплив заміщення рідкісноземельного металу (Ho) іншим гідрidotвірним металом (Hf) на кристалічну структуру та воднесорбційні властивості сплавів RFe<sub>2</sub>.

Для уточнення і перевірки літературних відомостей і проведення фазового аналізу синтезовано 35 сплавів, з них 10 подвійних та 25 потрійних. Зразки готували сплавлянням шихти з вихідних компонентів високої чистоти ( $\geq 99,9$  мас.% основного компонента) в електродуговій печі на мідному охолоджуваному водою поді з вольфрамовим електродом в атмосфері очищеного аргону. Втрати в ході сплавляння не перевищували 1 % від маси вихідної шихти. Для гомогенізації сплавів їх відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах за температури 800 °С протягом 720 год з подальшим гартуванням ампул у холодній воді.

Гідриди синтезували за кімнатної температури під тиском водню 120 кПа в автоклаві після попередньої активації зразків у вакуумі при 350–400 °С. Характеристики абсорбції водню синтезованими сплавами визначали стандартним манометричним методом за сталого об'єму.

Фазовий аналіз сплавів виконували за масивом даних дифракції рентгенівського випромінювання, одержаних за допомогою дифрактометра ДРОН-2,0М (FeK $\alpha$ -випромінювання). Кристалічну структуру сполук уточнювали методом порошку з використанням пакета програм WinCSD [10]. Для підтвердження меж областей гомогенності твердих розчинів разом з результатами рентгенівської дифракції враховували дані енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС). Точність вимірювань ЕДРС аналізу становить 1 ат. % визначуваного елемента.

За результатами рентгенофазового та ЕДРС аналізу сплавів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Ho–Hf–Fe при 800 °С, зображений на рис. 1.

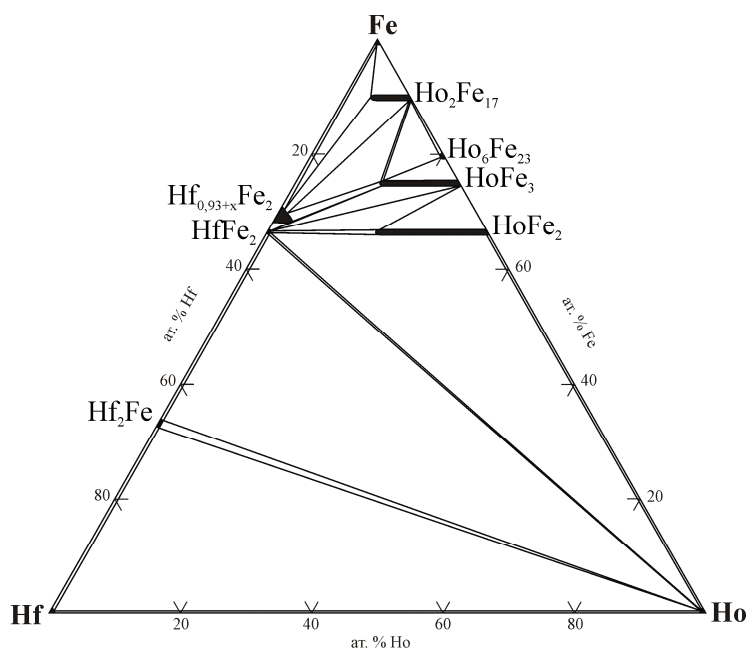


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ho–Hf–Fe при 800 °С

За температури відпалу підтверджено існування бінарних сполук –  $\text{HoFe}_2$  (структурний тип (СТ)  $\text{MgCu}_2$ ),  $\text{HoFe}_3$  (СТ  $\text{PuNi}_3$ ),  $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$  (СТ  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ ),  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$  (СТ  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ) [11],  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  (СТ  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ) [12]. Для фази  $\text{HfFe}_2$  характерний концентраційний поліморфізм [13, 14]. За температури відпалу ми підтвердили існування кубічної  $\text{HfFe}_2$  (СТ  $\text{MgCu}_2$ , ПГ  $Fd\bar{3}m$ ) та гексагональної  $\text{Hf}_{0,93+x}\text{Fe}_2$  (СТ  $\text{MgZn}_2$ , ПГ  $P6_3/mmc$ ) фаз Лавеса. З'ясовано, що інтерметаліди  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{HoFe}_3$  та  $\text{HoFe}_2$  розчиняють до ~6, 12 та 17 ат. % Hf, відповідно. Інші бінарні сполуки не розчиняють помітних кількостей третього компонента.

На рис. 2 показано фотографії мікроструктур сплавів, одержаних за допомогою електронного мікроскопа системи для проведення ЕДРС, результати якісного та кількісного аналізу якої враховували в ході побудови фазових рівноваг у трикомпонентній системі  $\text{Ho-Hf-Fe}$ .

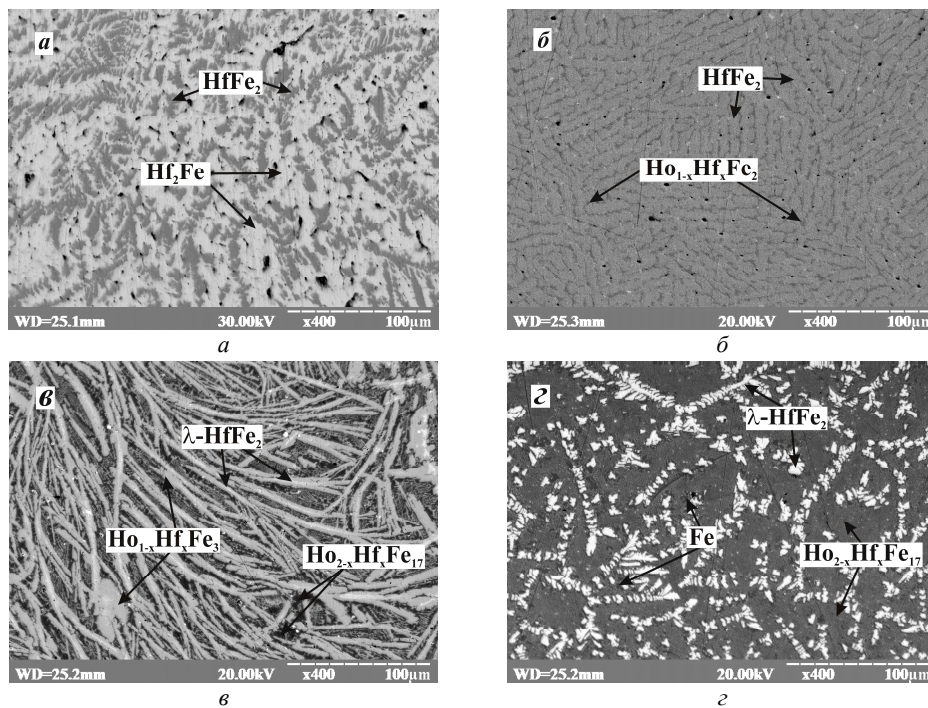


Рис. 2. Фотографії мікроструктур зразків  $\text{Hf}_{55}\text{Fe}_{45}$  (а),  $\text{Ho}_9\text{Hf}_{25}\text{Fe}_{66}$  (б),  $\text{Ho}_{12}\text{Hf}_{10}\text{Fe}_{78}$  (в),  $\text{Ho}_3\text{Hf}_{10}\text{Fe}_{87}$  (г). Фазовий склад наведено за результатами ЕДРС

На рис. 3, 4 зображено графіки зміни періодів та об'ємів елементарної комірки в області гомогенності твердих розчинів  $\text{Ho}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,51$ ) та  $\text{Ho}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,48$ ) за результатами рентгеноструктурного та ЕДРС аналізів. Межі областей гомогенності твердих розчинів  $\text{Ho}_{2-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_{17}$  ( $0 \leq x \leq 1,14$ ) та  $\text{Hf}_{0,93+x}(\text{Hf}, \text{Ho})_x\text{Fe}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,07$ ) визначено на основі результатів ЕДРС аналізу.

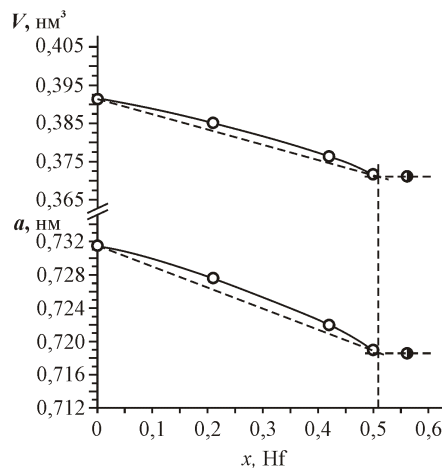


Рис. 3. Зміна параметра та об'єму елементарної комірки твердого розчину  $\text{Ho}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_2$

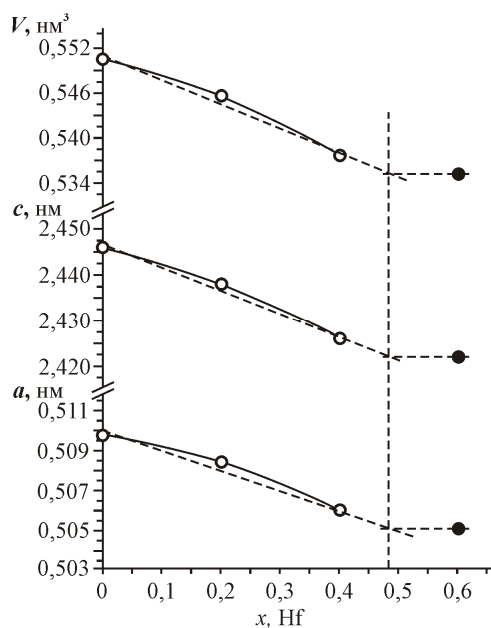


Рис. 4. Зміна параметрів та об'єму елементарної комірки твердого розчину  $\text{Ho}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_3$

Кристалграфічні характеристики вихідних компонентів, бінарних сполук і твердих розчинів системи  $\text{Ho-Hf-Fe}$  при  $800^\circ\text{C}$  наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики вихідних компонентів, бінарних сполук і твердих розчинів системи Ho–Hf–Fe при 800 °С

Фаза	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, нм		Літ-ра
				<i>a</i>	<i>c</i>	
Ho	Mg	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	0,35744	0,56389	11
$\alpha$ Hf	Mg	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	0,31883	0,50422	11
$\alpha$ Fe	W	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>	0,28665		11
Ho <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>				0,8431(4)–	0,8302(5)–	*
Ho <sub>2-x</sub> Hf <sub>x</sub> Fe <sub>17</sub> 0 ≤ x ≤ 1,14	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	<i>hP38</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	0,8443(4)	0,8204(7)	**
Ho <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	<i>cF116</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	1,2012(2)		*
HoFe <sub>3</sub>				0,5098(3)–	2,446(3)–	*
Ho <sub>1-x</sub> Hf <sub>x</sub> Fe <sub>3</sub> , 0 ≤ x ≤ 0,48	PuNi <sub>3</sub>	<i>hR36</i>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	0,5051(1)	2,422(1)	**
HoFe <sub>2</sub>				0,7315(2)–		*
Ho <sub>1-x</sub> Hf <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> , 0 ≤ x ≤ 0,51	MgCu <sub>2</sub>	<i>cF24</i>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	0,7185(3)		**
HfFe <sub>2</sub> ( $\lambda$ )				0,49464–	0,80518–	2
Hf <sub>0,93+x</sub> (Hf, Ho) <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> , 0 ≤ x ≤ 0,07	MgZn <sub>2</sub>	<i>hP12</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	0,4961(1)	0,8113(2)	**
$\alpha$ HfFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	<i>cF24</i>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	0,7022(1)		*
Hf <sub>2</sub> Fe	Ti <sub>2</sub> Ni	<i>cF96</i>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	1,20434		2

\* Дані авторів, уточнені методом порошку.

\*\* Дані авторів – межа області гомогенності твердого розчину.

Для вивчення впливу заміщення рідкісноземельного металу Ho іншим гідридоутворювальним *d*-металом Hf на кристалічну структуру та воднесорбційні властивості сполук зі структурами фаз Лавеса в системі Ho–Hf–Fe прогідровано сплави Ho<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,4$ ) та Hf<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> ( $x = 0; 0,1; 0,2$ ) на основі бінарних сполук HoFe<sub>2</sub> та HfFe<sub>2</sub>.

Наводнення зразків Ho<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,4$ ) за кімнатної температури та тиску водню 0,1 МПа привело до утворення кристалічних гідридів з досить високим вмістом Гідрогену. Гідрування бінарної сполуки HoFe<sub>2</sub> супроводжується зниженням симетрії структури з кубічної (СТ MgCu<sub>2</sub>) до тригональної (СТ TbFe<sub>2</sub>) для гідриду HoFe<sub>2</sub>H<sub>4,39</sub>, що добре узгоджується з результатами нейтронографічних досліджень дейтериду HoFe<sub>2</sub>D<sub>3,8</sub> [15].

Заміщення Гольмію на Гафній приводить до суттєвого зниження воднесорбційної ємності від 4,39 ат. Н/ф. о. для HoFe<sub>2</sub> до 3,72 ат. Н/ф. о. для Ho<sub>0,9</sub>Hf<sub>0,1</sub>Fe<sub>2</sub>H<sub>3,72</sub> і 1,1 ат. Н/ф. о. для Ho<sub>0,8</sub>Hf<sub>0,2</sub>Fe<sub>2</sub>H<sub>1,1</sub> (табл. 2). Це можна пояснити тим, що заміщення більшого за розміром атома Ho меншим за розміром атомом Hf приводить до зменшення розміру тетраедричних порожнин, які заповнює водень. У разі наводнення заміщених Гафнієм сплавів зберігається структура вихідних інтерметалідів. Параметри елементарної комірки сплавів Ho<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,4$ ) та їхніх гідридів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Параметри елементарної комірки сплавів  $\text{Ho}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,4$ ) та їхніх гідридів

Сплави та їхні гідриди	СТ	Параметри комірки				Н/М**
		<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> , нм <sup>3</sup>	$\Delta V/V^*$ , %	
$\text{HoFe}_2$	$\text{MgCu}_2$	0,7302(1)		0,3893		
$\text{HoFe}_2\text{H}_{4,39}$	$\text{TbFe}_2$	0,5632(3)	1,3268(8)	0,3645	6,37	1,46
$\text{Ho}_{0,9}\text{Hf}_{0,1}\text{Fe}_2$	$\text{MgCu}_2$	0,7191(1)		0,3719		
$\text{Ho}_{0,9}\text{Hf}_{0,1}\text{Fe}_2\text{H}_{3,72}$	$\text{MgCu}_2$	0,7681(4)		0,4532	21,86	1,24
$\text{Ho}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{Fe}_2$	$\text{MgCu}_2$	0,7079(1)		0,3547		
$\text{Ho}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{Fe}_2\text{H}_{1,1}$	$\text{MgCu}_2$	0,7183(1)		0,3706	4,48	0,43
$\text{Ho}_{0,6}\text{Hf}_{0,4}\text{Fe}_2^\#$	$\text{MgCu}_2$	0,6951(1)		0,3358		

$\Delta V/V^* = (V(\text{гідриду}) - V(\text{вихідного сплаву})) / V(\text{вихідного сплаву}) \cdot 100\%$ ;

Н/М\*\* – кількість атомів Н, що припадають на один атом металу;

# – сплав водню не поглинає.

За кімнатної температури та тиску водню 0,1 МПа сплави  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0; 0,1; 0,2; 0,4$ ) водню не поглинають.

1. Liu Zh., Jin Zh., Xia Ch. 873 K Isothermal section of phase diagram for Y-Fe-Ti ternary system // Scripta Materialia. 1997. Vol. 37. P. 1129–1134.
2. Левицький В., Бабіжецький В., Мякуш О., Котур Б. Система Y-Hf-Fe // Тринадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання-2011". Львів, 2011. С. Н35.
3. Мякуш О., Мартинюк Г., Вербовицький Ю., Котур Б. Фазові рівноваги в системі Er-Fe-Ti та воденьсорбційні властивості сплавів  $\text{ErFe}_{2-x}\text{M}_x$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mo}$ ) // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2006. Вип. 47. С. 25–30.
4. Zinkevich M., Mattern N., Bacher I. Experimental and thermodynamic assessment of the Fe-Gd-Zr system // Z. Metallkd. 2002. Bd. 93. S. 186–198.
5. Huo G.Y. Phase relations in the Fe-rich region of the Gd-Fe-Ti system at 1373 K // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 268. P. 152–154.
6. Al-Omari I.A., Aich S. Magnetic and structural studies of  $\text{GdFe}_{2-x}\text{Hf}_x$  alloys // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 375. P. 31–33.
7. Kobayashi K., Kanematsu K. Magnetic properties and crystal structure of Laves phase ( $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}$ ) $\text{Fe}_2$  and their hydrides // J. Phys. Soc. Jpn. 1986. Vol. 55. P. 1336–1340.
8. Kesavan T.R., Ramaprabhu S., Rama Rao K.V.S., Das T.P. Hydrogen absorption and kinetic studies in  $\text{Zr}_{0,2}\text{Ho}_{0,8}\text{Fe}_2$  // J. Alloys Compd. 1996. Vol. 244. P. 164–169.
9. Myakush O., Babizhetskyy V., Levytskyy V. et al. The hydrides of intermetallic compounds based on the rare earth metals, Zr and Hf: synthesis and crystal structure // XVII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. Bystre, Poland. 2011. P.74.
10. Akselrud L.G., Zavalii P.Yu., Grin Yu.N. et al. Use of the CSD program package for structure determination from powder data // Mater. Sci. Forum. 1993. Vol. 133–136. P. 335–340.
11. Villars P. Pearson's Handbook, Desk Edition: Crystallographic Data of Intermetallic Phases // ASM. Materials Park, OH44073. 1997. Vol. 2.

12. *Cekic B., Prelesnik B., Koicki S.* et al. Refinement of the crystal structure of  $\text{Hf}_2\text{Fe}$  // *J. Less-Common Metals*. 1991. Vol. 171. P. 9–15.
13. *Elliot R. P.* Laves type phases of Hafnium // *Trans. ASM*. 1961. Vol. 53. P. 321–329.
14. *Keitz A., Sauthoff G., Neumann P.* Laves phases for high temperatures – structure, stability and constitution // *Z. Metallkd.* 1998. Bd. 89. S. 803.
15. *Itoh K., Miyajima Y., Aoki K., Fukunara T.* Structural analysis for crystalline and amorphous  $\text{RFe}_2\text{D}_x$  ( $R$ : Ho, Tb) by X-ray/neutron diffraction and reverse Monte Carlo modelling // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 376. P. 9–16.

**INTERACTION OF THE COMPONENTS IN Ho–Hf–Fe SYSTEM AND  
HYDROGEN-STORAGE ABILITY OF THE SOLID SOLUTION ALLOYS  
 $\text{Ho}_{2-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.51$ )**

**A. Lukyanova<sup>1</sup>, V. Levytsky<sup>1</sup>, V. Babizhetskyy<sup>1</sup>, O. Myakush<sup>2</sup>, B. Kotur<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine,  
e-mail: kotur@franko.lviv.ua*

<sup>2</sup>*National University of Forest and Wood Technology of Ukraine,  
Chuprynky Str., 103, 79057 Lviv, Ukraine*

800°C isothermal section of the phase diagram for Ho–Hf–Fe system was built by means of X-ray phase and structural analyses, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The existence of three substitutional solid solutions based on binary compounds  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$  ( $\text{Ho}_{2-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_{17}$ ,  $0 \leq x \leq 1.14$ ,  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  type, Pearson symbol  $hP38$ , SG  $P6_3/mmc$ ,  $a = 0.8431(4)–0.8443(4)$  nm,  $c = 0.8302(5)–0.8204(7)$  nm),  $\text{HoFe}_3$  ( $\text{Ho}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.48$ ,  $\text{PuNi}_3$  type, Pearson symbol  $hR36$ , SG  $R\bar{3}$ ,  $a = 0.5098(3)–0.5051(1)$  Å,  $c = 2.446(3)–2.422(1)$  nm),  $\text{HoFe}_2$  ( $\text{Ho}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_2$ ,  $0 \leq x \leq 0.51$ ,  $\text{MgCu}_2$  type, Pearson symbol  $cF24$ , SG  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 0.7315(2)–0.7185(3)$  nm) was established.

Hydrogen-storage properties of four alloys of the  $\text{Ho}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$ ) solid solution were investigated. The hydrogenation of the binary compound  $\text{HoFe}_2$  reduces the symmetry ( $\text{HoFe}_2$  – cubic,  $\text{MgCu}_2$  type;  $\text{HoFe}_2\text{H}_{4.39}$  – trigonal,  $\text{TbFe}_2$  type). Hydrides of alloys  $\text{Ho}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) keep the crystal structure of corresponding parent samples. Substitution Holmium by Hafnium reduces hydrogen-storage capacity. The samples  $\text{Ho}_{0.6}\text{Hf}_{0.4}\text{Fe}_2$  and  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4$ ) don't absorb hydrogen at room temperature and hydrogen pressure of 0.1 MPa.

*Key words:* ternary system, phase equilibria, solid solution, metal hydrides.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Ho–Hf–Fe  
И ВОДОРОДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СПЛАВОВ ТВЕРДОГО  
РАСТВОРА Ho<sub>2-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0,51)**

**А. Лук'янова<sup>1</sup>, В. Левицкий<sup>1</sup>, В. Бабижецкий<sup>1</sup>, О. Мякуш<sup>2</sup>, Б. Котур<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005, Львов,  
e-mail: kotur@franko.lviv.ua

<sup>2</sup>Национальный лесотехнический университет Украины,  
ул. Чупрынки, 103, 79057 Львов, Украина

На основании рентгенофазового, рентгеноструктурного анализов и энергодисперсионной спектроскопии построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ho–Hf–Fe при 800°C. Установлено существование трех твердых растворов замещения на основе бинарных соединений Ho<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (Ho<sub>2-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>17</sub>, 0 ≤ x ≤ 1,14; СТ Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>; СП *hP38*; ПГ *P6<sub>3</sub>/mmc*; *a* = 0,8431(4)–0,8443(4) нм; *c* = 0,8302(5)–0,8204(7) нм); HoFe<sub>3</sub> (Ho<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>3</sub>, 0 ≤ x ≤ 0,48; СТ PuNi<sub>3</sub>; СП *hR12*; ПГ *R $\bar{3}m$* ; *a* = 0,5098(3) – 0,5051(1) нм; *c* = 2,446(3) – 2,422(1) нм); HoFe<sub>2</sub> (Ho<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>, 0 ≤ x ≤ 0,51; СТ MgCu<sub>2</sub>; СП *cF24*; ПГ *Fd $\bar{3}m$* ; *a* = 0,7315(2) – 0,7185(3) нм).

Исследовано водородсорбционные свойства четырех сплавов твердого раствора Ho<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (*x* = 0; 0,1; 0,2; 0,4). Гидрирование бинарного соединения HoFe<sub>2</sub> вызывает понижение симметрии его структуры (HoFe<sub>2</sub> – кубическая, СТ MgCu<sub>2</sub>; HoFe<sub>2</sub>H<sub>4,39</sub> – тригональная, СТ TbFe<sub>2</sub>). Гидриды сплавов Ho<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (*x* = 0,1; 0,2) сохраняют структуру соответствующих негидрированных образцов. Замещение гольмия на гафний существенно понижает водородсорбционную ёмкость сплавов. Образцы Ho<sub>0,6</sub>Hf<sub>0,4</sub>Fe<sub>2</sub> и Hf<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub> (*x* = 0; 0,1; 0,2; 0,4) при комнатной температуре и давлении H<sub>2</sub> 0,1 МПа водорода не поглощают.

*Ключевые слова:* тройная система, фазовые равновесия, твердый раствор, металлогидриды.

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011  
Прийнята до друку 21.12.2011