



(11)

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) FASCICULE DU BREVET A5**636 130**

(21) Numéro de la demande: 11674/78

(73) Titulaire(s):
Battelle Memorial Institute, Carouge GE

(22) Date de dépôt: 14.11.1978

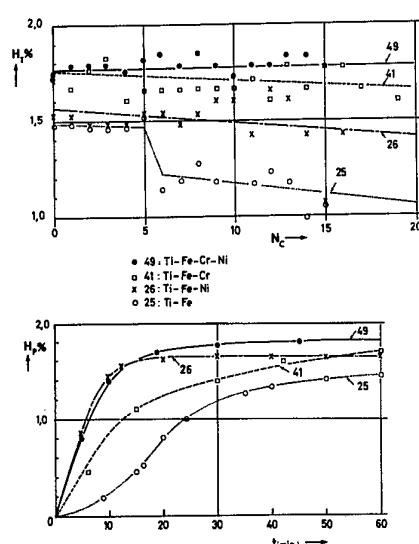
(72) Inventeur(s):
Olivier de Pous, Chêne-Bougeries

(24) Brevet délivré le: 13.05.1983

(74) Mandataire:
Blasco Dousse, Carouge GE**(54) Composition d'alliage à base de titane et de fer pour le stockage de l'hydrogène.**

(57) Un alliage destiné au stockage de l'hydrogène de qualité technique présente la composition $Ti_{w-x}Fe_xM'_yM''_z$ dans laquelle M' et M'' sont des substituants du fer. M' est choisi à partir de Cr, V, Nb, Ta, Mo et W afin que l'alliage soit inoxydable et maintienne une bonne capacité de stockage en présence d'impuretés oxydantes contenues dans l'hydrogène technique. M'' est choisi à partir de Ni et Mn afin d'obtenir une absorption rapide de l'hydrogène. Y et $Z = 0,01-0,2$ et W est au moins égal à $X + Y + Z$.

Un alliage Ti-Fe-Cr-Ni permet d'absorber plus de 1,7 % d'hydrogène technique en poids de l'alliage dans 14 cycles de stockage. Cette absorption s'obtient en 30 minutes.



REVENDICATIONS

1. Alliage à base de titane et de fer pour le stockage de l'hydrogène, caractérisé par le fait que sa composition atomique correspond à la formule $Ti_wFe_xM'_yM''_z$, dans laquelle:

— M' représente un métal, choisi parmi au moins l'un des métaux de transition des groupes Vb et VIb du système périodique, dont la concentration atomique Y est comprise entre 0,01 et 0,2 et qui sert à rendre l'alliage essentiellement inoxydable en présence d'impuretés oxydantes contenues dans l'hydrogène à stocker;

— M'' représente un autre métal, choisi parmi au moins l'un des métaux nickel et manganèse, le manganèse étant exclu quand M' est le chrome, dont la concentration atomique z est comprise entre 0,01 et 0,2, et qui sert à favoriser l'absorption d'hydrogène dans ledit alliage, et

— la concentration atomique w du titane est au moins égale à la somme des concentrations atomiques x, y et z du fer et desdits substituants M' et M'' .

2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le substituant M' consiste en au moins un des métaux chrome et vanadium, le chrome étant exclu quand M'' est le manganèse.

3. Alliage selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le substituant M'' consiste en nickel.

4. Alliage selon la revendication 3, caractérisé par le fait que les substituants M' et M'' consistent en chrome et nickel.

Différents métaux et alliages ont été proposés comme matériau pour le stockage de l'hydrogène.

Le brevet américain N° 3516263 décrit le stockage d'hydrogène dans un alliage titane-fer, correspondant notamment au composé TiFe (qui peut absorber l'hydrogène) à température ambiante sous des pressions comprises entre 20 et 50 bar.

La capacité de stockage de cet alliage TiFe peut varier notablement, entre 1 et 1,75% d'hydrogène en poids de l'alliage, selon la qualité de l'alliage et la pureté de l'hydrogène à stocker.

Alors qu'il est possible d'effectuer sur cet alliage TiFe, placé dans un système scellé, plus de 3000 cycles d'absorption et de désorption, sans baisse de la capacité de stockage, cette capacité peut en revanche diminuer notablement lorsque l'hydrogène absorbé et désorbé est renouvelé lors de chaque cycle.

Il s'est avéré que des impuretés contenues dans l'hydrogène peuvent, d'une part, inhiber, à température ambiante, son absorption dans l'alliage TiFe et, d'autre part, conduire, à température plus élevée, à la formation d'oxydes tels que $Ti_{10}Fe_7O_3$, dont la présence entraîne une diminution de la capacité de stockage d'hydrogène de cet alliage.

Il est mentionné par exemple à la p. 31 du livre intitulé «Hydrogen: Its Technology and Implications, vol. II, Transmission and Storage», et publié en 1977 par CCR Press, Cleveland (Ohio), que la présence de seulement 0,01% (100 ppm) d'oxygène dans l'hydrogène gazeux peut inhiber la réaction métal-hydrogène dans le système TiFe.

Les fabricants de systèmes de stockage utilisant TiFe comme matériau de stockage préconisent par ailleurs généralement l'utilisation d'hydrogène anhydre avec une pureté d'au moins 99,99%. A cet égard, on peut citer par exemple la fiche technique qui définit les conditions d'utilisation du réservoir du type AHT-5 à hydrure de titane-fer, développé par la Billings Research Corporation, Utah (USA). Cela exclut évidemment l'emploi de ce système ou d'un système équivalent pour le stockage de qualité technique couramment utilisé dans l'industrie, dont la pureté est généralement d'environ 99,5% et la teneur en air d'environ 0,5%.

On a en outre proposé de modifier l'alliage TiFe par diverses substitutions du fer, notamment le manganèse et/ou le nickel,

comme décrit par exemple dans les brevets américains N° 3922872 et N° 4079523.

L'état de la technique relative aux divers alliages TiFe examinés pour le stockage d'hydrogène, notamment des alliages ternaires à base de TiFe contenant un métal de transition comme substituant du fer, peut être illustré par:

— l'article de G.D. Sandrock, intitulé «Metallurgical Considerations in the Production and Use of FeTi Alloys for Hydrogen Storage» et publié dans «Proc. 11th International Energy Conversion and Engineering Conference», pp. 965-971, par l'American Institute of Chemical Engineers, New York 1974;

— l'article de J.J. Reilly, intitulé «Titanium Alloy Hydrides and their Applications» et publié dans «Proc. 1st World Hydrogen Energy Conference» par Verizoglu T.N. éd., University of Miami, Coral Gables (Floride, USA) en 1976.

Cet état de la technique démontre essentiellement que l'on peut réduire la pression d'équilibre de l'hydrure formé à partir de l'alliage TiFe, et cela par une substitution du fer par du chrome, du manganèse, du cobalt, du nickel ou du cuivre.

Cela veut dire que de tels alliages ternaires peuvent être utilisés pour le stockage d'hydrogène à pression réduite grâce à l'introduction de l'un ou l'autre des substituants mentionnés ci-dessus.

Toutefois, un programme expérimental effectué dans le cadre de la présente invention a démontré que les alliages à base de TiFe tels que proposés jusqu'ici ne constituent pas des compositions permettant le stockage d'hydrogène de qualité technique d'une manière vraiment satisfaisante, à savoir:

— une composition permettant le stockage d'une grande quantité d'hydrogène malgré la présence dans le gaz d'impuretés de type oxydant,

— le maintien de cette capacité de stockage lors d'un grand nombre de cycles d'absorption-désorption d'hydrogène de qualité technique,

— l'absorption rapide d'hydrogène dans des conditions opérationnelles de température, de pression et de durée acceptables, afin de pouvoir assurer une utilisation optimale du matériau de stockage et de réduire autant que possible les frais d'investissement et d'exploitation.

La présente invention a pour but de fournir un alliage à base de titane et de fer, qui est essentiellement stable, inoxydable, capable d'absorber rapidement une grande quantité d'hydrogène et de maintenir une capacité de stockage élevée lors de cycles successifs d'absorption et de désorption d'hydrogène de qualité technique, le tout de manière à obvier aux inconvénients susmentionnés et à tenir compte des exigences susmentionnées.

A cette fin, la présente invention a pour objet un alliage à base de titane et de fer pour le stockage de l'hydrogène, caractérisé par le fait que sa composition atomique correspond à la formule $Ti_wFe_xM'_yM''_z$, dans laquelle:

— M' représente un métal, choisi parmi au moins l'un des métaux de transition des groupes Vb et VIb du système périodique, dont la concentration atomique y est comprise entre 0,01 et 0,2, et qui sert à rendre l'alliage essentiellement inoxydable en présence d'impuretés oxydantes contenues dans l'hydrogène à stocker;

— M'' représente un autre métal, choisi parmi au moins l'un des métaux nickel et manganèse, à l'exclusion du manganèse si M' est le chrome, dont la concentration atomique z est comprise entre 0,01 et 0,2, et qui sert à favoriser l'absorption d'hydrogène dans ledit alliage, et

— la concentration atomique w du titane est au moins égale à la somme des concentrations atomiques x, y et z du fer et desdits substituants M' et M'' . Les composés exclus sont connus de l'état de la technique.

Exemple 1:

A. Préparation

Un alliage quaternaire ayant la composition atomique $Ti_{0,5}Fe_{0,45}Cr_{0,025}Ni_{0,025}$ a été préparé par cofusion sous atmosphère

protectrice (argon), solidifié et broyé de manière à produire une poudre (d'une taille moyenne de 0,5 mm).

B. Activation

La poudre d'alliage a été ensuite activée à l'aide d'hydrogène de haute pureté (99,9997% H₂), appelé ci-après hydrogène pur.

A cette fin, on a placé la poudre à activer dans un autoclave que l'on a d'abord dégazé, par chauffage à 300°C sous vide de 10⁻² Torr.

B1. Absorption

Après ce dégazage, on a effectué une phase d'absorption d'hydrogène en maintenant dans l'autoclave une atmosphère d'hydrogène sous une pression de 50 bar et en refroidissant l'autoclave à 25°C. L'absorption d'hydrogène a été effectuée ainsi à 25°C, sous 50 bar, et la poudre d'alliage a alors pu atteindre son degré de saturation en hydrogène en moins de 1 h (d'absorption).

B2. Désorption

Après la phase d'absorption décrite, on a effectué une phase de désorption en chauffant l'autoclave à 100°C et en laissant échapper l'hydrogène ou en maintenant dans l'autoclave une pression de 1 bar, et cela de manière à désorber une partie prépondérante de l'hydrogène absorbé dans la poudre d'alliage. Au bout de 1 h de désorption dans ces conditions, la quantité d'hydrogène résiduel dans l'alliage correspondait à 0,05% d'hydrogène en poids de l'alliage.

B3. Cycles d'absorption-désorption

L'activation de la poudre d'alliage a été effectuée en soumettant cette poudre à plusieurs cycles successifs d'absorption selon B1 et de désorption selon B2 ci-dessus, jusqu'à ce que la quantité totale d'hydrogène absorbé dans la poudre reste constante d'un cycle au suivant. La poudre d'alliage ainsi activée présentait alors une capacité totale de stockage correspondant à 1,8% d'hydrogène pur en poids de l'alliage.

C. Essais cinétiques

On a soumis une portion de la poudre d'alliage ainsi activée à une série d'essais destinés à déterminer la vitesse d'absorption de l'hydrogène pur dans cet alliage.

A cette fin, la portion de poudre d'alliage activé et saturé en hydrogène a été soumise, dans une microbalance capable de travailler sous pression, à une série de cycles de désorption et d'absorption d'hydrogène pur dans des conditions isothermes et isobares. La concentration H_p d'hydrogène pur absorbé en poids de l'alliage a été alors déterminée en fonction du temps, à partir de la variation du poids de ladite portion de poudre d'alliage.

La courbe N° 49 sur la fig. 1b, représente la variation en fonction du temps t de ladite concentration H_p d'hydrogène absorbé en poids de l'alliage.

D. Essais de stockage

On a soumis un échantillon formé de 5 g de ladite poudre d'alliage activé à une série d'essais de stockage d'hydrogène de qualité technique, appelé ci-après hydrogène technique, qui contenait 0,5% d'air.

Dans ces essais de stockage, on a soumis ledit échantillon à une série de cycles d'absorption et de désorption effectués dans les conditions décrites sous B1 et B2 ci-dessus, sauf que l'on a utilisé à chaque cycle une nouvelle quantité d'hydrogène technique (au lieu de l'hydrogène pur) pour l'absorption à 25°C, sous une pression initiale de 50 bar.

On a en outre mesuré la baisse de pression qui a lieu dans l'autoclave au cours de cette absorption, jusqu'à ce que cette pression devienne presque constante. A partir de la baisse de pression ainsi mesurée, on a alors déterminé la quantité d'hydrogène technique absorbé lors de chaque cycle de stockage, c'est-à-dire la capacité H_t de stockage d'hydrogène technique absorbé en poids de l'alliage formant l'échantillon.

Le chiffre N° 49 sur la fig. 1a représente les résultats de cette série d'essais de stockage, à savoir la valeur de ladite capacité de stockage

H_t en fonction du nombre N_c de cycles de stockage successifs effectués sur ledit échantillon de l'alliage quaternaire. La ligne portant le chiffre 49 sur la fig. 1a représente la droite calculée par la méthode des moindres carrés, à partir des points expérimentaux de ladite série.

E. Essais comparatifs

A titre de comparaison avec les résultats susmentionnés, on a en outre effectué des séries d'essais comparatifs analogues sur d'autres alliages fondés également sur le système TiFe, préparés, activés et soumis aux essais de la manière décrite ci-dessus sous A et D.

Ainsi, la ligne pointillée N° 25 sur la fig. 1a correspond à la capacité H_t de stockage d'hydrogène technique absorbé dans un alliage binaire formé du composé TiFe seul, c'est-à-dire un alliage ayant la composition atomique Ti_{0,5}Fe_{0,5} et ne contenant donc ni du chrome, ni du nickel comme substituant du fer, comme dans le cas précédent.

De même, la courbe N° 25 sur la fig. 1b correspond à la variation en fonction du temps t de ladite concentration H_p d'hydrogène absorbé en poids de cet alliage binaire TiFe.

Les fig. 1a et 1b montrent en outre des courbes expérimentales analogues N° 26 correspondant aux résultats obtenus avec un alliage ternaire ayant la composition atomique Ti_{0,49}Fe_{0,49}Ni_{0,02}, donc avec le nickel comme seul substituant du fer.

Ces fig. 1a et 1b montrent enfin d'autres courbes expérimentales analogues N° 41 correspondant aux résultats obtenus avec un alliage ternaire ayant la composition atomique Ti_{0,5}Fe_{0,475}Cr_{0,025}, donc avec le chrome comme seul substituant du fer.

Comme il ressort de ces fig. 1a et 1b:

— la capacité de stockage H_t du composé TiFe (courbe 25, fig. 1a), reste à environ 1,5% jusqu'à N_c = 5, puis baisse subitement jusqu'à environ 1,1% à N_c = 15,

— la concentration H_p d'hydrogène absorbé dans ce composé TiFe (courbe 25, fig. 1b) n'augmente que lentement en fonction du temps pour n'atteindre que 1,5% en 1 h,

— la capacité de stockage H_t de l'alliage quaternaire TiFeCrNi (fig. 1a) maintient en revanche une valeur moyenne relativement élevée d'environ 1,79%, sans subir aucune baisse systématique notable au cours de 14 cycles de stockage,

— la concentration d'hydrogène H_p dans cet alliage quaternaire TiFeCrNi (courbe 49, fig. 1b) monte en outre très rapidement, de telle manière qu'elle atteint une valeur de 1,5% après environ 11 min, de 1,6% après 15 min et de 1,8% après 30 min d'absorption,

— la capacité de stockage H_t desdits alliages ternaires contenant le chrome ou le nickel comme seul substituant du fer (courbes 41 et 26, fig. 1b) maintient cependant une valeur moyenne de 1,5% sans subir une baisse systématique notable, au cours de 12 et 16 cycles, respectivement,

— la concentration d'hydrogène H_p dans l'alliage ternaire TiFeCr (courbe 41, fig. 1b) atteint une valeur de 1,4% après 30 min et de 1,7% après 60 min d'absorption,

— la concentration d'hydrogène H_p dans l'alliage ternaire TiFeNi (courbe 26, fig. 1b) atteint une valeur de 1,5% après 12 min et de 1,65% après 60 min d'absorption,

— ainsi, grâce à l'introduction des deux substituants chrome et nickel, dans ledit alliage quaternaire TiFeCrNi selon le présent exemple, il devient possible, d'une part, de maintenir sa capacité de stockage H_t à une valeur supérieure à 1,7% et, d'autre part, d'accélérer notablement l'absorption d'hydrogène même en présence d'impuretés dans le gaz,

— par conséquent, ledit alliage quaternaire TiFeCrNi choisi conformément à l'invention permet d'assurer un stockage plus complet et plus rapide d'hydrogène que dans les autres cas discutés ci-dessus.

Il est à noter qu'on a également examiné, à titre comparatif, un alliage de composition Ti_{0,5}Fe_{0,45}Cr_{0,05} de manière à mettre en évidence les différences résultant du remplacement du Ni dans l'alliage de l'exemple 1 par un équivalent de chrome. Les mesures effectuées sur cet alliage ne figurent pas au dessin, mais les résultats obtenus,

en ce qui concerne la capacité d'emmagasinier l'hydrogène, sont inférieurs à ceux illustrés par la courbe 41 (alliage $Ti_{0,5}Fe_{0,475}Cr_{0,025}$). En d'autres termes, la courbe représentant le comportement de l'alliage à 0,05 de Cr serait située entre les courbes 41 et 25.

Exemple 2:

Un alliage quaternaire ayant la composition atomique $Ti_{0,5}Fe_{0,449}V_{0,024}Ni_{0,027}$ a été préparé, activé et soumis à des essais de la manière décrite dans l'exemple 1. Il a fourni les courbes expérimentales № 48 représentées sur les fig. 2a et 2b.

Un alliage ternaire ayant la composition atomique

$Ti_{0,49}Fe_{0,477}V_{0,033}$, préparé, activé et soumis de façon similaire à des essais comparatifs, a fourni les courbes expérimentales № 39 représentées également sur les fig. 2a et 2b.

Ces fig. 2a et 2b montrent en outre les courbes expérimentales №s 25 et 26 déjà décrites dans l'exemple 1 et représentées sur les fig. 1a et 1b.

Comme il apparaît de ces courbes expérimentales des fig. 2a et 2b:

— ledit alliage quaternaire $TiFeVNi$ selon le présent exemple maintient une capacité de stockage H_t constante au cours de 18 cycles (ligne 48, fig. 2a), avec une valeur moyenne d'environ 1,49%; de plus, sa concentration H_p en hydrogène absorbé monte très rapidement (courbe 48, fig. 2b) et atteint par exemple 1,5% en 5 min,

— ledit alliage ternaire $TiFeV$, soumis à des essais comparatifs dans le présent exemple, maintient une capacité de stockage H_t presque constante au cours de 10 cycles (ligne 39, fig. 2a), avec une valeur moyenne d'environ 1,55%; sa concentration H_p en hydrogène absorbé monte cependant moins rapidement (courbe 39, fig. 2b), et atteint par exemple 1,5% en 15 min,

— ledit alliage quaternaire $TiFeVNi$ selon le présent exemple, contenant seulement 2,4 atomes % de vanadium et 2,7 atomes % de nickel comme substituants du fer, peut donc stocker 1,5% d'hydrogène technique pendant au moins 18 cycles et peut en outre absorber l'hydrogène plus rapidement que ledit alliage ternaire $TiFeV$ contenant une proportion plus grande (3,3 atomes %) de vanadium comme seul substituant du fer.

Exemple 3:

Un alliage quaternaire ayant la composition atomique $Ti_{0,501}Fe_{0,452}V_{0,024}Mn_{0,023}$ a été préparé, activé et soumis à des essais de la manière décrite dans l'exemple 1. Les courbes № 107 sur les fig. 3a et 3b représentent les résultats obtenus en l'occurrence.

Un alliage ternaire ayant la composition atomique $Ti_{0,5}Fe_{0,473}Mn_{0,027}$ a en outre été préparé, activé et soumis à des essais comparatifs de façon similaire. Les courbes expérimentales № 27 sur les fig. 3a et 3b représentent les résultats de ces essais comparatifs.

Ces fig. 3a et 3b montrent en outre les courbes expérimentales № 25 et № 39 déjà décrit dans les exemples précédents.

Comme il apparaît des courbes expérimentales sur ces fig. 3a et 3b:

— ledit alliage quaternaire selon le présent exemple maintient une capacité de stockage H_t presque constante au cours de 17 cycles (ligne 107, fig. 3a), avec une valeur moyenne d'environ 1,48%; de plus, sa concentration H_p en hydrogène absorbé monte rapidement (courbe 107, fig. 3a) et atteint par exemple 1,5% en 11 min,

— ledit alliage ternaire $TiFeMn$, soumis à des essais comparatifs dans le présent exemple, subit en revanche une baisse considérable de sa capacité de stockage H_t à partir du cinquième cycle (ligne 27, fig. 3a); sa concentration H_p en hydrogène absorbé augmente cependant très rapidement (courbe 27, fig. 3b) et atteint par exemple 1,5% en 4 min environ,

— ledit alliage ternaire $TiFeV$ ayant fourni les courbes № 39 dans l'exemple 2 maintient une capacité de stockage H_t presque constante au cours de 10 cycles (ligne 39, fig. 3a), mais l'hydrogène y est absorbé moins rapidement et sa concentration H_p atteint par exemple 1,5% en 15 min (courbe 39, fig. 3b),

— ledit alliage quaternaire $TiFeVMn$ selon le présent exemple, contenant seulement 2,4 atomes % de vanadium et 2,3 atomes % de manganèse comme substituants du fer, peut donc stocker environ 1,5% d'hydrogène technique pendant au moins 17 cycles, et peut en outre absorber l'hydrogène plus rapidement que ledit alliage ternaire $TiFeV$ contenant une proportion plus grande (3,3 atomes %) de vanadium comme seul substituant.

Les résultats des exemples ci-dessus sont résumés dans le tableau suivant et mettent en évidence l'intérêt des alliages quaternaires selon l'invention pour le stockage de l'hydrogène technique.

Résultats des exemples 1 à 3

Exemple Essai №	Alliage	Capacité de stockage H_t (% en poids)		Temps t (min) pour $H_p = 1,5\%$	Capacité de stockage H_p (% en poids)	
		initiale	moyenne		après 5 min	après 15 min
<i>Exemple 1</i>						
49	TiFeNiCr	1,76	1,79	12	1,00	1,60
41	TiFeCr	1,77	1,67	40	0,50	1,00
26	TiFeNi	1,56	1,49	12	1,00	1,60
25	TiFe	1,52	1,24	60	0,1	0,50
<i>Exemple 2</i>						
48	TiFeVNi	1,44	1,49	5	1,5	1,70
39	TiFeV	1,51	1,55	15	0,65	1,50
26	TiFeNi	1,56	1,49	12	1,00	1,60
25	TiFe	1,52	1,29	60	0,1	0,50
<i>Exemple 3</i>						
107	TiFeVMn	1,51	1,48	11	1,1	1,55
39	TiFeV	1,51	1,55	15	0,6	1,50
27	TiFeMn	1,60	1,40	4	1,6	1,75
25	TiFe	1,52	1,24	60	0,1	0,5

Comme il ressort de ces résultats des exemples décrits, la combinaison des éléments dans un alliage quaternaire à base de titane et de fer, selon la présente invention, permet d'obtenir simultanément les avantages suivants:

- une capacité de stockage de l'hydrogène technique H_t de l'ordre de 1,5% (ex. 2, 3; N°s 48, 107) à 1,8%, la meilleure capacité étant obtenue dans l'alliage contenant le chrome et le nickel (ex. 1: N° 49),
- une bonne résistance à l'oxydation, ce qui permet de stocker l'hydrogène technique (99,5%) de façon répétitive sans baisse notable de la capacité de stockage des trois alliages quaternaires N°s 49, 48 et 107 selon les exemples,
- une grande vitesse d'absorption de l'hydrogène dont la quantité absorbée par minute est environ égale ou supérieure à 0,15% dans lesdits trois alliages quaternaires. Etant donné cette absorption rapide, ces alliages quaternaires se prêtent particulièrement bien à des applications industrielles qui nécessitent des cycles de courte durée d'absorption et de désorption.

L'utilisation du chrome plutôt que du vanadium comme premier substituant du fer semble par ailleurs plus intéressante du point de vue économique.

Il semble par contre plus avantageux d'utiliser le nickel plutôt que le manganèse comme deuxième substituant du fer, étant donné les résultats moins favorables obtenus avec les alliages contenant du manganèse.

Parmi les alliages quaternaires à base de titane et de fer décrits ci-dessus, l'alliage contenant du chrome et du nickel (N° 49) semble sans aucun doute le mieux adapté au stockage industriel de grandes quantités d'hydrogène.

Outre leur intérêt pour le stockage de l'hydrogène technique, ces alliages selon l'invention peuvent convenir à la séparation de l'hydrogène à partir d'un mélange gazeux contenant des composants oxydants (par exemple H_2O , CO_2 , CO) par absorption sélective d'hydrogène dans ces alliages.

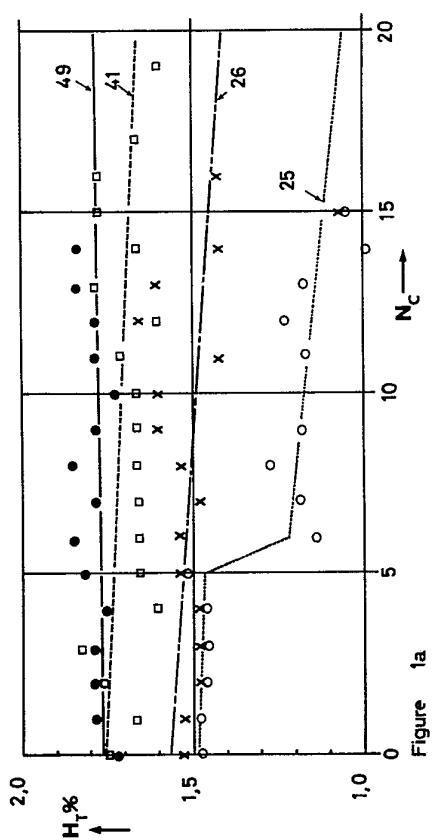


Figure 1a
• 49 : Ti-Fe-Cr-Ni
□ 41 : Ti-Fe-Cr
× 26 : Ti-Fe-Ni
○ 25 : Ti-Fe

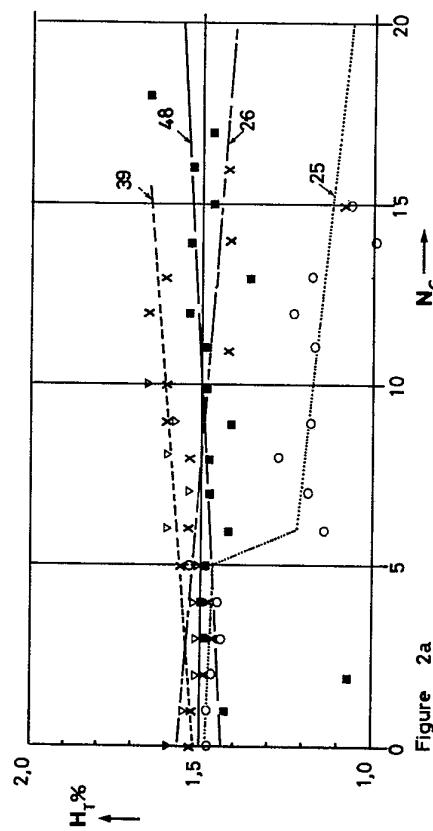


Figure 2a
■ 48 : Ti-Fe-V-Ni
▽ 39 : Ti-Fe-V
× 26 : Ti-Fe-Ni
○ 25 : Ti-Fe

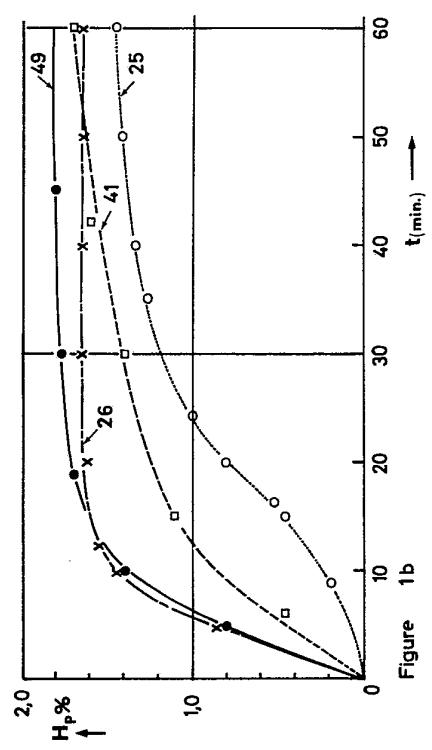


Figure 1b
● 49
□ 41
× 26
○ 25

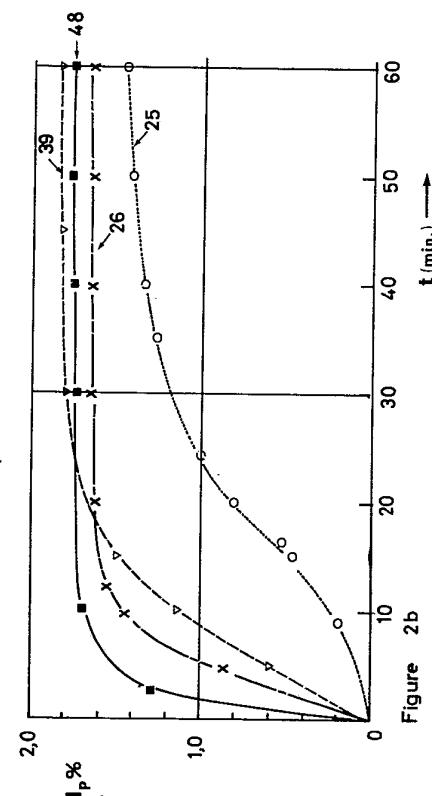


Figure 2b
▽ 39
■ 48
× 26
○ 25

