

Ю.В. Левинский
Ю.Б. Патрикеев
Ю.М. Филянд

ВОДОРОД
В МЕТАЛЛАХ
И
ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ



СПРАВОЧНИК

Ю.В. Левинский, Ю.Б. Патрикеев, Ю.М. Филянд

ВОДОРОД В МЕТАЛЛАХ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ

**Термодинамические, кинетические и технологические
характеристики металл-водородных систем**

СПРАВОЧНИК

**Под редакцией доктора технических наук,
профессора Ю.В. Левинского**

*Михаилу Ивановичу Фомичеву
с наилучшими поздравлениями.*



23.05.17

Москва
Научный мир
2017

УДК 621.762

ББК 34.3

Л34

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор Дробот Д.В.

доктор технических наук Касимцев А.В.

Левинский Ю.В., Патрикеев Ю.Б., Филянд Ю.М.

ВОДОРОД В МЕТАЛЛАХ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ. Термодинамические, кинетические и технологические характеристики металл-водородных систем : Справочник. – М. : Научный мир, 2017. – 546 с.: илл.

ISBN 978-5-91522-439-0

Приведены данные о термодинамике и кинетике систем металл – водород, сведения о технологии получения порошков гидридным способом. При обсуждении термодинамики особое внимание уделено влиянию давления водорода на равновесие и графическим методам изображения равновесия. Основные сведения о термодинамике представлены в виде изотерм или изобар равновесного давления водорода над сплавами двух- и более многокомпонентных систем. Среди кинетических данных наибольшее предпочтение отдано коэффициентам диффузии водорода в металлах и различных гидридных фазах. В технологии основное внимание уделено процессам гидрирования – дегидрирования.

Для инженерно-технических работников и специалистов металлургической, химической, машиностроительной, электронной и других отраслей промышленности.

Рекомендовано к печати Ученым советом Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук.

ISBN 978-5-91522-439-0

© Левинский Ю.В., Патрикеев Ю.Б.,

Филянд Ю.М., 2017

© Издание, художественное оформление.

Издательство «Научный мир», 2017

*Посвящается светлой памяти
выдающегося металловеда,
автора теории водородной хрупкости металлов
доктора технических наук, профессора
Бориса Александровича Колачева*

Оглавление

Предисловие	9
Условные обозначения	13
1. Термодинамика двойных систем металл – водород	15
1.1. Равновесие в двойных системах металл – водород.....	15
1.2. Система литий – водород.....	27
1.3. Система натрий – водород.....	32
1.4. Система калий – водород.....	37
1.5. Система медь – водород.....	38
1.6. Система серебро – водород	39
1.7. Система золото – водород.....	39
1.8. Система магний – водород	40
1.9. Система кальций – водород.....	45
1.10. Система стронций – водород.....	50
1.11. Система барий – водород.....	54
1.12. Система скандий – водород	57
1.13. Система иттрий – водород.....	60
1.14. Система лантан – водород	65
1.15. Система церий – водород.....	69
1.16. Система празеодим – водород	73
1.17. Система неодим – водород	77
1.18. Система самарий – водород.....	81
1.19. Система европий – водород.....	84
1.20. Система гадолиний – водород	85
1.21. Система тербий – водород.....	89
1.22. Система диспрозий – водород.....	91

1.23. Система гольмий – водород.....	94
1.24. Система эрбий – водород.....	97
1.25. Система тулий – водород	101
1.26. Система иттербий – водород	104
1.27. Система лютесций – водород	108
1.28. Система алюминий – водород	112
1.29. Система титан – водород	115
1.30. Система цирконий – водород	121
1.31. Система гафний – водород	126
1.32. Система ванадий – водород	131
1.33. Система ниобий – водород	138
1.34. Система tantal – водород.....	144
1.35. Система хром – водород	150
1.36. Система молибден – водород	152
1.37. Система вольфрам – водород	154
1.38. Система марганец – водород	155
1.39. Система железо – водород	158
1.40. Система кобальт – водород	160
1.41. Система никель – водород	162
1.42. Система палладий – водород.....	166
1.43. Система платина – водород	170
1.44. Система торий – водород	170
1.45. Система уран водород.....	173
2. Термодинамика многокомпонентных систем	
сплав – водород.....	178
2.1. Равновесие в многокомпонентных системах	
сплав – водород.....	178
2.1.1. Графические методы представления равновесия	
в многокомпонентных системах.....	179
2.1.2. Аналитическое представление равновесия	
в многокомпонентных системах.....	187
2.2. Системы водорода со сплавами редкоземельных	
металлов	189
2.2.1. Системы водорода с двухкомпонентными	
сплавами РЗМ	189
2.2.2. Системы водорода с трехкомпонентными	
сплавами РЗМ	220

2.2.3. Системы водорода со сплавами РЗМ, состоящими из четырех и более компонентов.....	258
2.3. Системы водорода со сплавами титана	283
2.3.1. Системы водорода с двухкомпонентными сплавами титана	283
2.3.2. Системы водорода с трехкомпонентными сплавами титана.....	295
2.3.3. Системы водорода с четырехкомпонентными сплавами титана.....	326
2.3.4. Системы водорода со сплавами титана, состоящими из пяти и более компонентов.....	340
2.4. Системы водорода со сплавами циркония	348
2.4.1. Системы водорода с двухкомпонентными сплавами циркония	348
2.4.2. Системы водорода с трехкомпонентными сплавами циркония	356
2.4.3. Системы водорода с четырехкомпонентными сплавами циркония	382
2.4.4. Системы водорода со сплавами циркония, состоящими из пяти и более компонентов	394
2.5. Системы водорода со сплавами ванадия, ниobia и тантала.....	400
2.6. Системы водорода со сплавами кальция.....	413
2.7. Системы водорода со сплавами магния	422
2.7.1. Системы водорода с двухкомпонентными сплавами магния	422
2.7.2. Системы водорода с трехкомпонентными сплавами магния	434
2.7.3. Системы водорода со сплавами магния, состоящими из четырех и более компонентов	452
2.8. Системы водорода со сплавами других металлов.....	459
3. Кинетика сорбции и десорбции водорода металлами, сплавами и интерметаллидами.....	466
3.1. Кинетика и механизм взаимодействия металлов и сплавов с водородом.....	466
3.2. Коэффициенты диффузии водорода в металлах, сплавах и интерметаллидах	478

4. Водородное диспергирование металлов, сплавов и интерметаллидов	516
4.1. Водородное охрупчивание как метод диспергирования металлов и сплавов.....	516
4.2. Применение ГСПП для получения порошков титана и циркония.....	520
4.3. Использование гидридных технологий в получении порошков для изготовления постоянных магнитов	528
4.4. Получение порошков вентильных металлов	532
4.5. Двойные и поликомпонентные гидриды как источники высокочистого водорода для производства металлических порошков в замкнутом цикле	536
4.5.1. Гидриды ИМС	536
4.5.2. Гидрид титана	537
4.5.3. Гидрид титана + гидрид ИМС	539

Предисловие

Взаимодействие водорода с металлами стало интересовать ученых со второй половины XIX века. Серьезные исследования начались в XX веке. Внимание было направлено в первую очередь на твердые растворы газа в металлах. Вызвано это тем, что металлы и сплавы практически всегда, пусть и в малых количествах, содержат водород, который неизбежно появляется в материалах на стадиях получения, изготовления из них изделий, а порой и при эксплуатации готовой продукции. Выяснилось, что даже незначительные количества водорода в большинстве случаев пагубно влияют на механические свойства, вызывая, в частности, водородную хрупкость.

В дальнейшем внимание к системам металл – водород существенно возросло в связи с обнаружением в их составе гидридных фаз, которые обладают удивительными свойствами. Главное среди них – высокое содержание водорода. Так, концентрация водорода в единице объема у многих гидридов выше, чем его содержание в единице объема жидкого водорода. Данное обстоятельство, наряду с особенностями термодинамических свойств, послужило широкому использованию гидридов в металлургических и химических процессах, водородной энергетике, катализе и других областях техники. В связи с этим возникла потребность в обобщении богатого справочного материала, накопленного в сфере водородного материаловедения и физической химии гидридов.

Название справочника состоит из двух частей. Первая – «Водород в металлах и интерметаллидах» обозначает общую проблему и служит для привлечения внимания широкого круга специалистов. Вторая (подзаголовок) – «Термодинамические, кинетические и технологические характеристики металл-водородных систем» очерчивает малый круг этой обширной общей проблемы и освобождает читателей от поисков того, чего в этой книге нет.

Выбор тематики справочника обусловлен двумя причинами. Во-первых, затрагиваемая нами предметная область настолько широка, что для ее полного освещения потребовалось бы как минимум несколько томов и обзор данных тысяч источников. Во-вторых, проблематика всех трех разделов книги наиболее близка авторам, которые на всем протяжении своей полувековой деятельности в той или иной мере вплотную занимались этими вопросами.

Многочисленные экспериментальные данные из оригинальных работ, опубликованных до 1990 года, вошли в ранее изданные справочники и обзоры [1–16]. С целью сокращения объема библиографических сведений в настоящем справочнике источники цитируются именно по этим изданиям. Просим у читателей извинения за вызванное этим неудобство, так как до некоторых старых книг и статей придется добираться в два этапа: находить их сначала в цитируемом справочнике, а уже потом, используя приведенные там библиографические ссылки, – искать первоисточники. Несмотря на это, рекомендуем читателям все же черпать информацию из оригинальных работ. Дело в том, что термодинамические, и особенно кинетические, константы в системах металл – водород очень чувствительны к чистоте препаратов и методам исследования. Например, экспериментальные данные разных исследователей о коэффициентах диффузии водорода в одном и том же металле или интерметаллическом соединении различаются порой не только в несколько раз, но и на порядок. Точность измерения этих величин, если она даже указана авторами, может быть оценена самим читателем только при ознакомлении с подробными описаниями измерений в оригинальных работах.

При подготовке настоящего справочника авторы не ставили перед собой цель подробно описать термодинамические модели растворов, кинетические явления при сорбции, десорбции, диффузии в твердой фазе, принципы действия устройств для определения различных констант. Всё это прерогатива соответствующих монографий. В предлагаемом справочнике только во введении (раздел 1) помещены краткие описания явлений и формул, по которым в главах, посвященных термодинамике и кинетике, производились расчеты констант. Лишь в двух случаях, обусловленных особенностями систем металл – водород, эти описания более подробны. Во-первых, это способы графического изображения равновесия в системах металл – газ, и в частности металл – водород, не совсем обычные для специалистов в области традиционного материаловедения. Во-вторых, это методы определения кинетических констант.

Большинство гидридов, образующихся в системах металл – водород, очень тверды и хрупки. Изготовить из них компактные, беспористые изделия или образцы для исследований затруднительно. Гидриды получают, а во многих случаях и используют, в виде порошков, пробы которых и берут для определения различных кинетических констант, вплоть до коэффициентов диффузии водорода. В этих случаях используют редко применяемые для других систем методы, которые также будут описаны несколько подробнее.

Справочный материал в книге систематизирован по названиям металлов, численные данные о константах относятся к категории информативных.

Среди источников, ссылки на которые приведены в справочнике, есть несколько авторефератов и полных текстов диссертаций. Эти материалы находятся в Интернете в свободном доступе: выложены на сайты самими авторами, включены в электронные ресурсы Российской государственной библиотеки (www.rsl.ru) и т.д. Все они без труда могут быть найдены в поисковых системах по фамилиям авторов и (или) ключевым словам.

Авторы будут признательны за замечания по содержанию справочника.

Литература

1. Галактионова Н.А. Водород в металлах. М. : Металлургия, 1967. 303 с.
2. Маккей К. Водородные соединения металлов. М. : Мир, 1968. 244 с.
3. Михеева В.И. Гидриды переходных металлов. М. : Изд-во АН СССР, 1960. 211 с.
4. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. М. : Металлургия, 1974. 272 с.
5. Гидриды металлов / под ред. В. Мюллера, Д. Блэклемса, Дж. Либовица. Пер. с англ. ; под ред. Р.А. Андриевского, К.Г. Ткача. М. : Атомиздат, 1973. 432 с.
6. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. М. : Металлургия, 1975. 295 с.
7. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1975. 127 с.
8. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькля. Пер. с англ. В 2 томах. Т. 1. Основные свойства. М.: Мир, 1981. 475 с.

-
9. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькля. Пер. с англ. В 2 томах. Т. 2. Прикладные аспекты. М. : Мир, 1981. 430 с.
 10. Левинский Ю.В. *P-T-x*-диаграммы состояния двухкомпонентных систем. М. : Металлургия, 1982. 111 с.
 11. Гельд П.В., Рябов Р. А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов : Гидриды переходных металлов. М. : Наука, 1985. 231 с.
 12. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. М. : Металлургия, 1985. 217 с.
 13. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. М. : Металлургия, 1986. 128 с.
 14. Андриевский Р.А., Уманский Я.С. Фазы внедрения. М. : Наука, 1977. 240 с.
 15. Константы взаимодействия металлов с газами : Справ. изд. / Коган Я.Д., Колачев Б.А., Левинский Ю.В. и др. Под ред. Б.А. Колачева, Ю. В. Левинского. М. : Металлургия, 1987. 368 с.
 16. Гидридные системы : Справ. изд. / Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. М. : Металлургия, 1992. 352 с.

Условные обозначения

Ме – металл;

ИМС – интерметаллическое соединение (интерметаллид);

СНВ – сплавы – накопители водорода;

[H] – водород, растворенный в металле (сплаве, интерметаллиде);

МеH_x – нестехиометрический гидрид или твердый раствор водорода в металле;

t – температура Цельсия, °С;

T – термодинамическая температура, К;

p – давление, Па (1 Па = 1 Н м⁻² = 1,02 · 10⁻⁵ кгс/см² или 1,02⁻⁵ кгс/см⁻²);

p_{общ} – общее давление в системе, Па;

p_{H₂} – парциальное давление водорода в системе, Па;

c_H – концентрация водорода (массовая доля [H]), % (мас.);

x_H – концентрация водорода (мольная доля [H]), % (ат.);

S_H – предельная растворимость водорода в металле, % (ат.);

Н/Ме – отношение количества вещества атомов водорода, поглощенных материалом (металлом, сплавом или интерметаллидом) либо десорбированных соответствующим гидридом, к сумме количеств вещества металлов, входящих в состав этого материала. Так, для гидридов А_nВ_mН_x величина Н/Ме = *x* / (*n* + *m*). Н/Ме – величина безразмерная (моль Н / моль Ме);

V_H – объем, который при нормальных условиях (н. у.) занимает газообразный водород, поглощенный единицей массы металла или сплава; см³/г, л/кг, м³/т. Зачастую *V_H* выражается в см³/100 г;

α – степень насыщения, %, при определении которой за 100% принимается концентрация водорода в МеH_x;

a, *b*, *c* – параметры кристаллической решетки;

-
- Ж, L – жидккая фаза системы Me–H;
Г, G – газовая фаза системы Me–H;
 D_{Me}^H – коэффициент диффузии водорода в металлах и
интерметаллических соединениях, м²/с или см²/с;
 $D_{Me,0}^H$ – предэкспоненциальный множитель в уравнении
для температурной зависимости коэффициента диффузии
[$D_{Me}^H = D_{Me,0}^H \exp(-E_a / RT)$], м²/с или см²/с;
 E_a – энергия активации диффузии, Дж/моль или кДж/моль;
ГСПП – гидридный способ получения порошков;
HD, HDH (hydriding – dehydriding) – ГСПП;
HDDR (hydriding, dehydriding, disproportionation and recombination или
hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination) – ГСПП
для изготовления постоянных магнитов (например, на базе ИМС Nd–
Fe–B).

ГЛАВА 1

ТЕРМОДИНАМИКА ДВОЙНЫХ СИСТЕМ МЕТАЛЛ – ВОДОРОД

1.1. Равновесие в двойных системах металл – водород

Для описания равновесия в двойных и многокомпонентных химических системах используют две группы методов: аналитические и графические. Аналитические удобны для точных расчетов, графические – для более простого представления об условиях равновесия существующих фаз. В настоящей главе будут использованы обе группы способов.

Применительно к системам металл – водород аналитические методы сосредоточены на представлении зависимости содержания водорода в твердых и жидкых фазах от давления и температуры. Взаимодействие компонентов в системах металл – водород очень сложно и специфично. Его всестороннему исследованию посвящены сотни статей и десятки серьезных монографий (см., например, [1–8]). Предлагаемое издание в соответствии с законами жанра справочной литературы не содержит описания и анализа различных моделей взаимодействия атомов металла и водорода. Главное назначение текста перед таблицами и графиками различных глав – объяснение приемов использования справочного материала, указание точности предлагаемых значений и методов их исследования, способов пересчета одних величин в другие и т. д.

При исследовании систем металл – водород аналитические методы наиболее широко используются для описания растворимости этого газа в различных фазах. Растворение водорода в металле можно описать уравнениями реакции:

$$\text{H}_2 = 2[\text{H}] \quad (1)$$

$$0,5\text{H}_2 = [\text{H}], \quad (2)$$

где $[\text{H}]$ – раствор водорода в металле.

Запись реакции в виде (1) предполагает, что в качестве стандартного состояния выбирают газообразный водород, а в виде (2) – растворенный в металле. В соответствии с этим в первом случае все вычисления нужно производить в расчете на 1 моль газообразного H_2 , а во втором – на 1 моль растворенного в металле ($[\text{H}]$).

Константа равновесия реакции (1) имеет вид:

$$K_{(P)} = (a_H^2) / p_{(\text{H}_2)} = (f_H^2 [\text{H}]^2) / p_{(\text{H}_2)}, \quad (3)$$

где $p_{(\text{H}_2)}$ – давление газообразного водорода, a_H – активность, $[\text{H}]$ – концентрация, а f_H – коэффициент активности водорода в металле.

Из (3) следует:

$$[\text{H}] = \frac{K_p^{0,5} P_{(\text{H}_2)}^{0,5}}{f_H} = K_C p_{(\text{H}_2)}^{0,5}, \quad (4)$$

где $K_C = K_p^{0,5} / f_H$

Аналогичное выражение может быть получено для реакции (2).

Формула (4) в виде $c_H = K \sqrt{p_{(\text{H}_2)}}$ известна как закон Сивертса, нашедший широкое экспериментальное подтверждение при исследовании растворения водорода в металлах. Как следует из (4), этот закон справедлив для разбавленных растворов, близких к идеальным, для которых $f_H = 1$.

Если допустить, что теплота растворения не зависит от концентрации водорода, то его растворимость c_H , % (ат.), можно описать уравнением Борелиуса:

$$c_H = \psi \sqrt{p_{(\text{H}_2)}} \exp(-\frac{Q_p}{RT}), \quad (5)$$

где Q_p – теплота растворения для 1 моля $[\text{H}]$ при постоянном давлении, ψ – константа.

После логарифмирования уравнение (5) принимает вид:

$$\lg c_H = \lg \psi + 0,5 \lg P_{(\text{H}_2)} - Q_p / 2,3RT$$

который известен как уравнение Борелиуса:

$$\lg c_H = 0,5 \lg p_{(\text{H}_2)} + a - b / T \quad (6)$$

где a и b – константы; T – температура, К.

При постоянном давлении уравнение (6) в координатах $\lg C_H - 1/T$ принимает вид прямой линии, по углу наклона которой к оси абсцисс можно определить теплоту растворения, а при постоянной температуре уравнение (5) идентично закону Сивертса.

С увеличением давления водорода растворимость его в α -фазе системы повышается. При каждой температуре существует предел растворимости, по достижении которого появляется вторая, более богатая водородом фаза (β). На изотермах растворимости образуется плато равновесных давлений (рис. 1.1.1), и давление остается постоянным до тех пор, пока двухфазная часть системы ($\alpha + \beta$) не сменится однофазной β -областью.

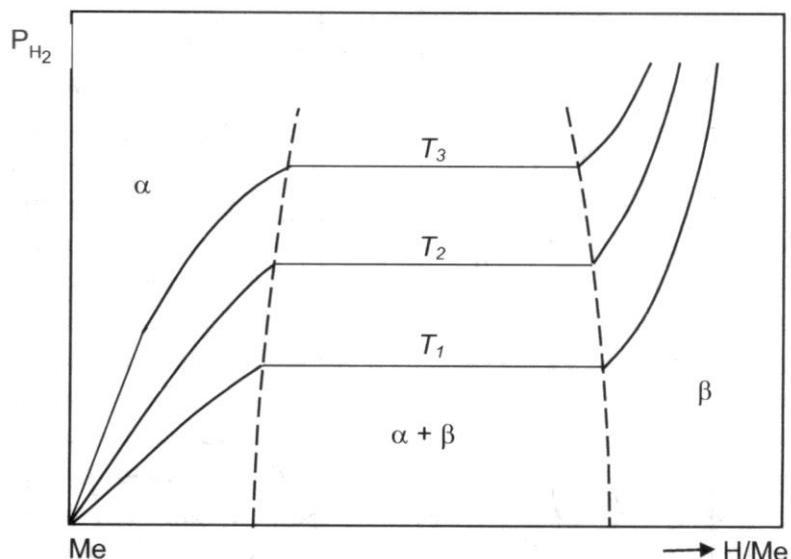


Рис. 1.1.1. Изотермы растворимости водорода в металле ($T_1 < T_2 < T_3$)

Зависимость соответствующего плато давления водорода от температуры описывается уравнением Вант-Гоффа (в интегральной форме, в координатах $\lg p - 1/T$):

$$\lg p = A - B/T \quad (7)$$

где A и B – константы.

Предельная растворимость (S_H) водорода в металле (α -фазе системы), обозначенная первой из двух пунктирных линий на рис. 1.1.1, обычно описывается уравнением:

$$\lg S_H = A_0 - \frac{B_0}{T}, \quad (8)$$

где A_0 и B_0 – константы.

Схемы изобар растворимости водорода в системах эвтектического типа и в системах с $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращением и образованием γ -гидридной фазы показаны на рис. 1.1.2.

Изобары, представленные на рис. 1.1.2 (а, в), принципиально отличаются от изображенных на рис. 1.1.2 (б, г) характером температурной зависимости растворимости водорода. Как следует из уравнения (6), при

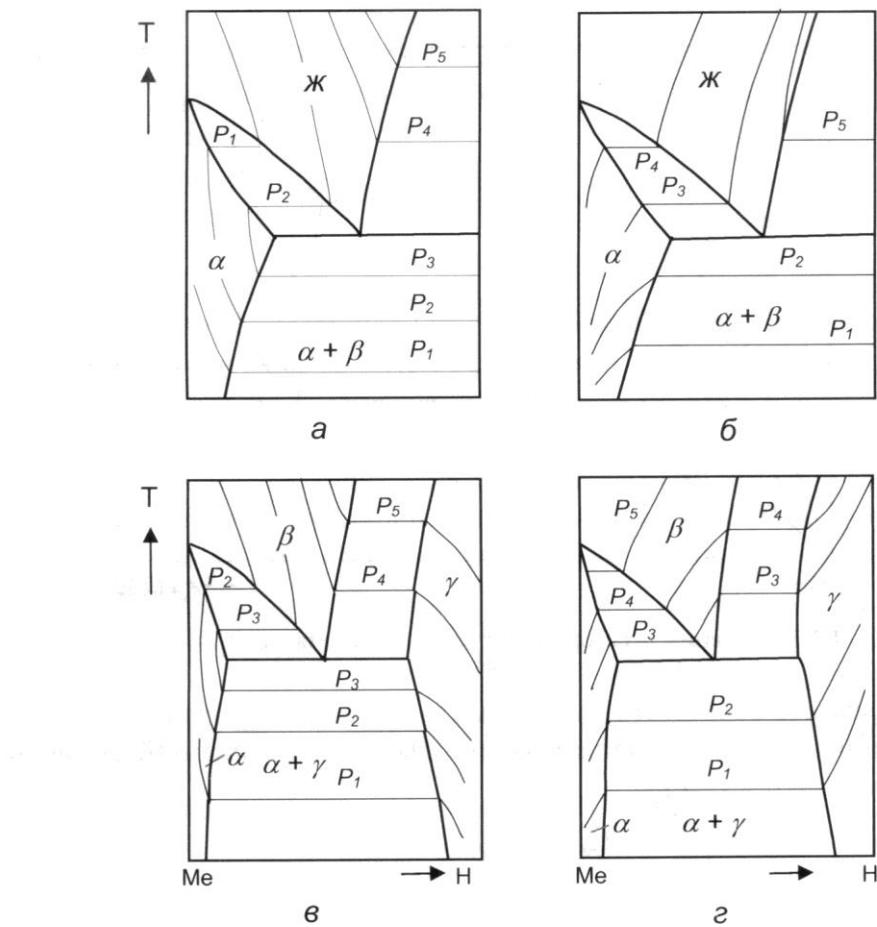


Рис. 1.1.2. Изобары растворимости для систем Me – H эвтектического типа (а, б) и с образованием полиморфной β -модификации и γ -гидрида (в, г) для экзо- (а, в) и эндо- термического (б, г) растворения водорода в металле

экзотермическом растворении ($Q_p > 0, B > 0$) с увеличением температуры равновесная концентрация водорода уменьшается (рис. 1.1.2, а, в), а при эндотермическом растворении ($Q_p < 0, B < 0$) – увеличивается (рис. 1.1.2, б, г). Следует отметить, что почти все гидриообразующие металлы растворяют водород экзотермически и схемы изобар для таких систем соответствуют рис. 1.1.2 (а, в).

Закон Сивертса и уравнение Борелиуса описывают поведение систем металл – водород согласно модели регулярных растворов, не учитывающей концентрационную зависимость теплоты растворения. Эта модель обеспечивает хорошее соответствие с экспериментальными данными только в случае разбавленных растворов водорода в металлах. В концентрированных растворах, и особенно в гидридных фазах, концентрационная зависимость теплоты растворения водорода значительна и очень сложна. Теории, позволяющие рассчитать такую зависимость для различных систем металл – водород, находятся еще в стадии разработки, поэтому условия равновесия в этих системах определяются в основном экспериментально.

В технической литературе по исторически сложившейся традиции процессы насыщения металлов водородом и их дегазации называют сорбцией (окклюзией, абсорбцией) и десорбцией. Практически во всех системах металл – водород они сопровождаются явлением гистерезиса. Представление о нем дает схема, изображенная на рис. 1.1.3. Плато изотермы растворимости водорода при сорбции (давление P_a) почти всегда расположено выше, чем плато десорбции (давление P_d). Кроме того, растворимость в α -фазе при сорбции выше, чем при десорбции ($a' > a''$). Нижняя граница области гомогенности гидридной фазы также сдвинута в сторону большей концентрации водорода. В качестве основной характеристики, позволяющей оценить величину гистерезиса, используют отношение $\gamma = P_a/P_{a''}$.

Величина гистерезиса зависит в первую очередь от природы металла (интерметаллида). Кроме того, она уменьшается с увеличением числа порций водорода, подаваемых в систему или выводимых из нее при построении изотерм сорбции и десорбции. Поэтому несходство методик эксперимента затрудняет сопоставление данных по гистерезису, приведенных в различных работах. В большинстве систем металл – водород значение γ уменьшается с повышением температуры, а при достаточно высоких температурах гистерезис исчезает вовсе. На величину гистерезиса может оказывать влияние количество проведенных циклов сорб-

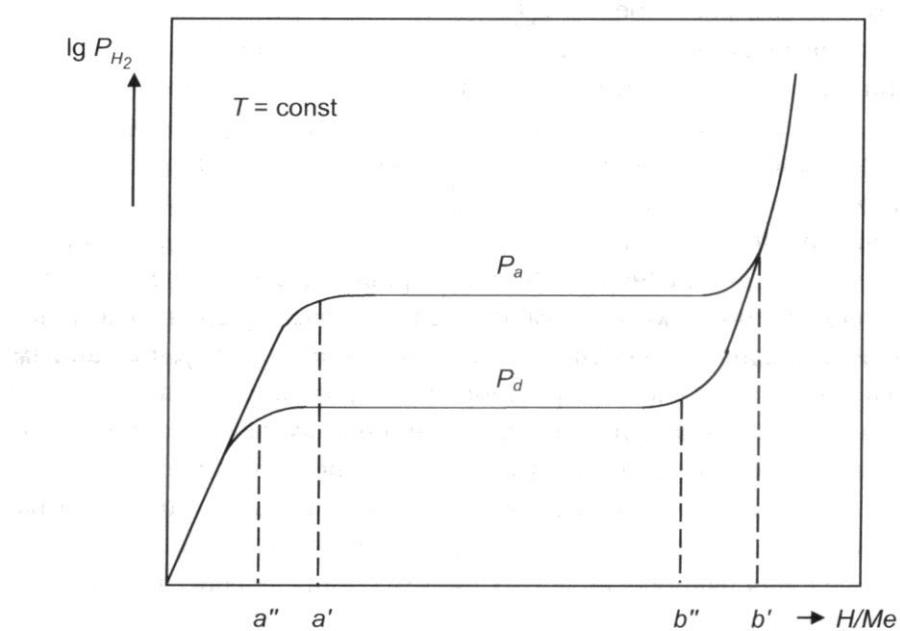


Рис. 1.1.3. Схема, иллюстрирующая различие давления на плато при сорбции P_a и десорбции P_d

ции-десорбции: большая при первом гидрировании, разница между P_a и P_d в последующих циклах сокращается, а после 5–10 повторных насыщений становится неизменной. Также снижение γ наблюдается при уменьшении размера частиц металла (интерметаллида).

В целом давление водорода при образовании гидридов сильнее зависит от условий проведения эксперимента, чем его давление при их диссоциации. Поэтому P_d является более надежной и воспроизводимой характеристикой систем металл – водород и именно эта величина, как правило, приводится в справочниках как равновесное давление.

Существует несколько гипотез, объясняющих явление гистерезиса. Наиболее достоверные из них основаны на том, что при сорбции водорода на поверхности металлических частиц образуются и растут гидридные пленки. Из-за разности удельных объемов металла и гидрида возникают упругие напряжения, вносящие дополнительный вклад в свободную энергию системы и увеличивающие величину парциального давления водорода. Оценочные расчеты показывают, что это увеличение соизмеримо с разностью давлений на плато.

Особо следует подчеркнуть, что гистерезис не следует рассматривать как результат отклонения от равновесия. Это явление не кинетическое, а равновесное. Просто при сорбции газа и росте гидридной пленки образуются упругие напряжения. Они создают упругую энергию – $E \cdot \delta$ (E – модуль нормальной упругости, δ – деформация), вклад которой в общую свободную энергию (энергию Гиббса) становится соизмеримым с другими видами энергии: тепловой – $T \cdot S$ (T – температура, S – энтропия), механической – $P \cdot V$ (P – давление, V – объем), химической – $\mu \cdot n$ (μ – химический потенциал, n – число молей водорода). Таким образом, равновесное состояние двухкомпонентной системы металл – водород определяется значениями не трех независимых интенсивных термодинамических параметров (T, P, μ), а четырех (четвертый – E). В связи с этим равновесие на плато согласно правилу фаз приобретает одну степень свободы, то есть становится моновариантным.

Моновариантность двухфазного равновесия в двухкомпонентных системах металл – водород объясняет и другую особенность геометрии изобар и изотерм в реальных системах. Как будет видно из приведенных далее в справочнике экспериментальных данных, давление водорода в двухфазной области не остается постоянным. Как правило, оно увеличивается с повышением содержания водорода, и горизонтальные линии плато в двухфазной области превращаются в наклонные кривые. Вероятно, это следствие сохранения остаточных упругих напряжений, которые тем выше, чем большая концентрация водорода.

Графическое представление равновесия в двухкомпонентных системах металл – водород имеет некоторое отличие от обычно принятого в металловедении изображения на диаграммах в координатах температура – состав. Это отличие обусловлено присутствием в системе газовой фазы. Энергетическое состояние последней зависит от давления. Поэтому общая величина энергии Гиббса системы определяется, помимо тепловой ($T \cdot S$) и химической ($\mu \cdot n$), еще и механической ($P \cdot V$) энергией. В соответствии с этим определение варианты системы по правилу фаз число независимых термодинамических параметров должно быть увеличено еще на одну величину – давление. При этом возможности графического изображения равновесия увеличиваются и усложняются.

Для иллюстрации этих возможностей целесообразно рассмотреть различные варианты двухкоординатного представления равновесия и их связь друг с другом (рис. 1.1.4) [9–11]. Характер изображения равновесия в двухкоординатной системе полностью определяется тем, какие

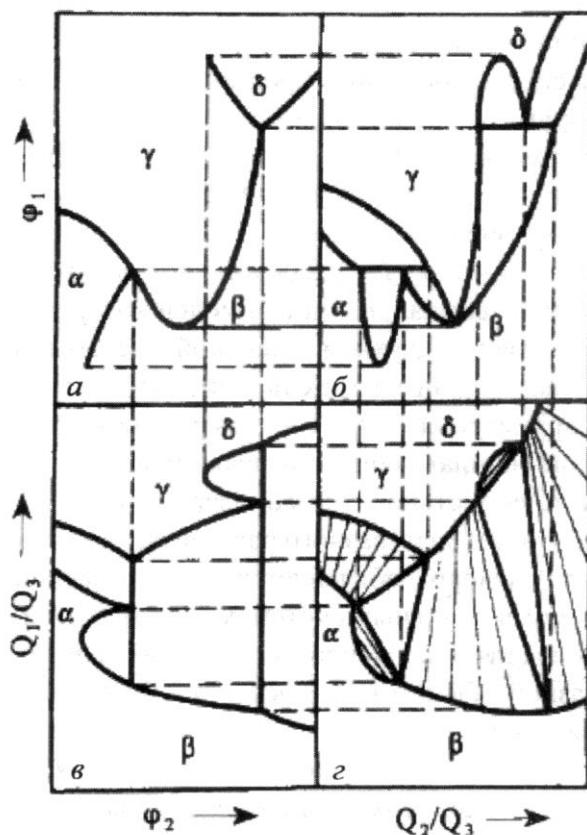


Рис. 1.1.4. Основные типы диаграмм состояния (φ_1 и φ_2 – переменные параметры; φ_3 – определяется значениями; $\varphi_4, \varphi_5, \dots, \varphi_n$ – постоянные величины) [10]

свойства будут выбраны в качестве переменных – интенсивные (φ_i) или экстенсивные (Q_i). Замена одного свойства на другое в каждой из этих групп не влияет на характер диаграмм состояния. В соответствии с тремя возможными комбинациями $\varphi_1 = \varphi_2$; $\varphi_1 = Q_2/Q_3$; $Q_1 = Q_3$ (Q_1/Q_3 и Q_2/Q_3 – удельные экстенсивные свойства, сопряженные с интенсивными свойствами φ_1 и φ_2) существуют три основных типа диаграмм состояния.

На диаграмме первого типа (рис. 1.1.4, а) по осям отложены интенсивные свойства φ_1 и φ_2 в их количественном выражении, φ_3 определяется значениями φ_1 и φ_2 , а величины остальных интенсивных свойств должны быть постоянными. Для двухкомпонентной системы постоянное значение должно быть придано одному интенсивному свойству.

Если в равновесии находятся две фазы α и β , то по правилу фаз система имеет одну степень свободы. На рис. 1.1.4, *a* двухфазные равновесия $\alpha \leftrightarrow \beta$ осуществляются вдоль линии. Трехфазные равновесия (например, $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$) реализуются в точке.

На диаграммах состояния второго типа (рис. 1.1.4, *b*) по оси ординат отложено по-прежнему φ_1 , а по оси абсцисс – отношение Q_2/Q_3 . При $\varphi_1 = \text{const}$ на границе двух фаз имеет место разрыв в монотонном изменении Q_2/Q_3 , что и составляет главное различие в топологии диаграмм первого и второго типов. Диаграмма на рис. 1.1.4, *b* является сопряженной с диаграммой первого типа (рис. 1.1.4, *a*). Каждая линия двухфазного равновесия рис. 1.1.4, *a* трансформируется в двухфазную область равновесия рис. 1.1.4, *b*, а точки трехфазного равновесия рис. 1.1.4, *a* – в горизонтальные линии равновесия рис. 1.1.4, *b*.

С каждой диаграммой первого типа сопряжены две диаграммы второго типа. С диаграммой рис. 1.1.4, *a* сопряжены диаграммы рис. 1.1.4, *b* и рис. 1.1.4, *c*. На диаграммах второго типа по оси абсцисс вместо Q_2/Q_3 может быть отложена величина $Q_2/(Q_2 + Q_3)$. Такая замена особенно удобна, если в качестве Q_2 и Q_3 использовать концентрации компонентов.

Диаграмма состояния третьего типа представлена на рис. 1.1.4, *г* в координатах $Q_1/Q_3 - Q_2/Q_3$. Каждой тройной точке диаграммы первого типа соответствует треугольник на диаграмме третьего типа, внутри которого в равновесии находятся три фазы. Положение трехфазных треугольников на диаграмме третьего типа полностью определено, как это следует из рис. 1.1.4, *a*, если известны обе диаграммы второго типа, сопряженные с $\varphi_1 - \varphi_2$ диаграммой первого типа.

Для систем металлов с водородом из рассмотренных типов особое значение имеют диаграммы первого типа в координатах $\mu_H - T$ [$P = \text{const}$, $\mu_2 = f(P, T, \mu_1)$]. По оси ординат величину μ_H можно заменить парциальным давлением водорода P_{H_2} в соответствии с соотношением:

$$\mu_H = -\frac{1}{2}RT \ln P_{H_2}. \quad (9)$$

Эта замена удобна, так как P_{H_2} легко определяется экспериментально.

Варьировать химический потенциал водорода в широких пределах можно путем изменения его парциального давления, а общее давление можно сохранять постоянным, вводя в систему инертный газ таким образом, чтобы сумма парциальных давлений водорода и инертного газа оставалась постоянной. Строго говоря, вводя инертный газ в двухком-

понентную систему металл – водород, мы преобразуем ее в трехкомпонентную. Однако взаимодействие инертного газа с исследуемыми компонентами может быть настолько незначительным, что условия уставившегося в трехкомпонентной системе равновесия с достаточной для практических целей точностью могут быть перенесены на равновесие в двухкомпонентной системе.

Диаграммы первого типа в координатах $\mu_H - T$ или $\frac{1}{2} \ln P_{H_2} - T$ не содержат сведений о составе фаз, а только определяют границы областей их существования. Информация, имеющаяся в этих диаграммах, может быть существенно расширена, если их совместить с изоконцентратами – кривыми зависимости равновесного давления водорода от температуры различных фаз системы Me – H, содержащих постоянное количество водорода.

В технической литературе часто можно встретить изображение диаграмм первого типа не в координатах $\mu - T$, а в координатах $\mu - \frac{1}{T}$; $(\ln P_{H_2} - \frac{1}{T})$. Такая замена правомерна при линейном характере зависимостей $\ln P_{H_2} - \frac{1}{T}$. В широких пределах изменения давления и температуры, особенно вблизи точек трехфазных равновесий и критических точек, линейность зависимостей $\ln P_{H_2} - \frac{1}{T}$ нарушается, и исчезает причина для замены по оси ординат величины T на $1/T$. Поэтому в данном справочнике на всех диаграммах первого типа по оси абсцисс отложена величина T .

До сих пор речь шла об изображении равновесных условий на плоскости в двухкоординатной системе. Для двухкомпонентных систем в этом случае одной переменной обязательно должно быть придано постоянное значение. Поэтому двухкомпонентная диаграмма состояния независимо от выбора координат не несет полной информации о равновесии в системе.

Такие данные содержит только трехмерная диаграмма состояния. В качестве переменных по трем осям координат можно отложить любые из четырех термодинамических потенциалов (p, T, μ_1, μ_2) или сочетание сопряженных с ними экстенсивных свойств [$S/(n_1 + n_2), V/(n_1 + n_2), n_1/(n_1 + n_2)$] и т. п.

Из этих диаграмм наиболее наглядна и распространена диаграмма в координатах $p-T-n_1/(n_1 + n_2)$ или $p-T-x$ -диаграмма состояния. На этой диаграмме двухкомпонентной системы по правилу фаз при переменных температуре и давлении однофазное равновесие трехвариантно, двухфазное – двухвариантно, трехфазное – одновариантно и четырехфазное – безвариантно.

Сечения пространственной $p-T-x$ -диаграммы состояния плоскостями $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ представляют собой соответственно изобарные и изотермические диаграммы, которые относятся ко второму типу. По осям координат изобарной диаграммы состояния отложены температура и состав, а изотермической – давление и состав [11].

Для систем металл – водород во многих случаях представляют интерес проекции линий одновариантного равновесия на плоскость давление – температура – $p-T$ -диаграммы состояния. Одновариантные равновесия в двухкомпонентной системе в трехмерном пространстве представляют линейчатые поверхности, образованные изобарами-изотермами. При проецировании на плоскость давление – температура каждая изобара-изотерма превращается в точку, а образованная ими линейчатая поверхность – в линию. Таким образом, открывается возможность нанести на одну плоскость линии всех трехфазных равновесий в системе. Хотя составы равновесных фаз при этом неизвестны, такие диаграммы дают возможность представить распределение фазовых полей для любых значений давления и температуры.

Другую, еще более наглядную, возможность представить распределение фазовых полей дает проекция расположенных в трехмерном пространстве кривых максимальной растворимости на плоскость температура – состав. Такие диаграммы по виду напоминают привычные для металловедения диаграммы состояния в координатах температура – состав. Но ввиду наличия газовой фазы и обусловленного этим наличия еще одного независимого термодинамического параметра (давления) они не являются равновесными. Не являются они и изобарными сечениями трехмерной диаграммы. Каждой точке на кривых наибольшей растворимости соответствует свое равновесное давление. Определить равновесные составы предельно насыщенных фаз и соответствующие этим составам равновесные давления легколетучего компонента (в нашем случае – водорода) можно только при совмещении проекции линий максимальной растворимости с набором изobar растворимости.

С одной стороны, самые полные данные о равновесии в системах металл – водород можно получить из трансформирующихся друг в друга наборов изобар или изотерм растворимости. С другой – наиболее наглядны и удобны для практического применения рассмотренные выше диаграммы состояния различных типов. Далее для двухкомпонентных систем металл – водород будут использоваться оба вида представления термодинамической информации. Кроме того, там, где были обнаружены соответствующие сведения, приведены и аналитические выражения, связывающие равновесные значения температуры, давления и содержания водорода в существующих фазах.

Из графических вариантов изображения равновесия будут использованы:

- изобары и изотермы растворимости;
- проекции линий максимальной растворимости водорода на плоскость температура – состав;
- $p-T$ -диаграммы состояния;
- $p_{H_2}-T$ -диаграммы состояния.

Изобарные и изотермические сечения представлены не будут в связи с их многочисленностью и ограниченным объемом этой книги. Многие из таких сечений можно найти в уже опубликованных справочниках [6, 11] либо построить самим, используя изобары и изотермы растворимости водорода и методические указания, подробно изложенные в работах [3, 6, 11].

Содержащиеся в этой главе, посвященной термодинамике двойных систем металл – водород, краткие сведения о кристаллической структуре фаз предназначены в основном для возможности идентификации фаз и унификации их обозначения.

Литература

1. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. М. : Металлургия, 1974. 272 с.
2. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. Пер. с англ.; под ред. Р.А. Андриевского, К.Г. Ткача. М. : Атомиздат, 1973. 432 с.
3. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. М. : Металлургия, 1975. 295 с.

4. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькля. Пер. с англ. В 2 томах. Т. 1. Основные свойства. М. : Мир, 1981. 475 с.
5. Андриевский Р.А., Уманский Я.С. Фазы внедрения. М. : Наука, 1977. 240 с.
6. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073: ASM International; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
7. Константы взаимодействия металлов с газами : Справ. изд. / Коган Я.Д., Колачев Б.А., Левинский Ю.В. и др. Под ред. Б. А. Колачева, Ю. В. Левинского. М. : Металлургия, 1987. 368 с.
8. Гидридные системы : Справ. изд. / Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
9. Pelton A.D., Schmalzried H. // Metall. Trans. 1973. Vol. 4. P. 1395–1405.
10. Pelton A.D., Thompson W.T. // Prog. Solid State Chem. 1975. Vol. 10. P. 119–155.
11. Левинский Ю.В., Лебедев М.П. Р–T–x-диаграммы состояния двойных металлических систем : Методы расчёта и построения. М. : Научный мир, 2014. 200 с.

1.2. Система литий – водород

Литий образует с водородом один гидрид с ГЦК решёткой типа NaCl ($a = 0,40834$ нм). Растворимость водорода в твердом литии точно не измерена, но, предположительно, она очень мала. В системе образуется эвтектика Li + LiH при температуре, близкой к точке плавления чистого лития (180,5 °C). Растворимость водорода в жидким литии описывается уравнениями:

$$\lg a_{max} = -1,523 - 2308/T \quad (250\text{--}502 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad [1],$$

где a_{max} – мольная доля водорода;

$$\lg x_{H,max} [\%(\text{ат.})] = 3,507 - 5314/T \quad (250\text{--}502 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad [2].$$

$$\lg x_{H,max} [\%(\text{ат.})] = 5,2 - 3710/T \quad (624\text{--}683 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad [3].$$

Более общее выражение хорошо согласуется с законом Сивертса [3, 4]:

$$\lg x_H [\%(\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,66 + 3100/T \quad (600\text{--}900 \text{ }^{\circ}\text{C}).$$

Изотермы растворимости водорода в литии представлены на рис. 1.2.1 [5], изобары – на рис. 1.2.2 [6, 7], где обозначена область несмешиваемости жидких фаз с критической температурой 997 °C.

Газ, находящийся в равновесии с гидридом лития, состоит из H_2 , LiH, Li и Li_2 . Парциальное давление всех компонентов, кроме водорода, ничтожно мало, поэтому p_{H_2} можно принять за общее давление в системе.

Давление диссоциации гидрида лития можно описать как среднее по результатам нескольких работ. Различия в данных разных авторов связаны не только с неодинаковой точностью использованных методов измерения, но и с влиянием состава гидрида лития. Нижнему пределу области его гомогенности соответствует равновесное давление газа над двухфазной областью $\text{Li} + \text{LiH}$ (рис. 1.2.3).

В качестве равновесного давления водорода над LiH могут быть приняты значения¹, полученные по уравнениям, предложенным в работе [8]:

$$\lg p_{\text{H}_2} \text{ (Па)} = -10100 / T + 14,02 \quad (500-685 \text{ }^{\circ}\text{C}),$$

$$\lg p_{\text{H}_2} \text{ (Па)} = -8200 / T + 12,03 \quad (685-1000 \text{ }^{\circ}\text{C}).$$

Проекция линий максимальной растворимости водорода в системе $\text{Li}-\text{H}$ на плоскость температура – состав показана на рис. 1.2.4 [9].

На рис. 1.2.5 представлена $p-T$ -диаграмма состояния системы литий – водород [7]. С изобарными и изотермическими сечениями диаграммы

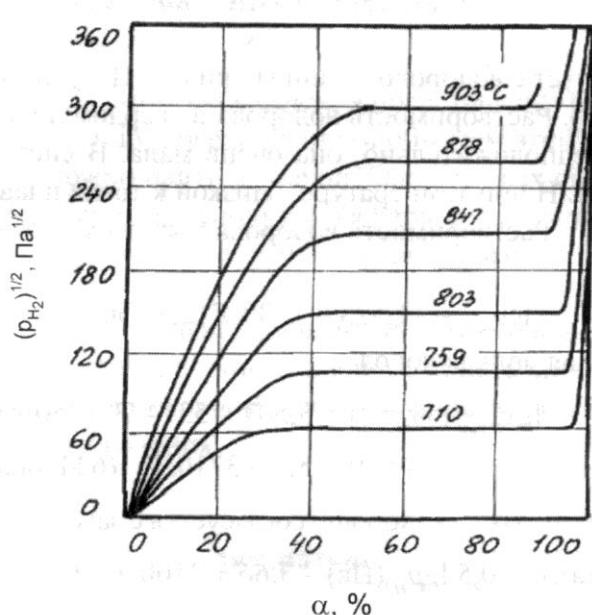


Рис. 1.2.1. Изотермы растворимости водорода в литии, α – степень насыщения, при определении которой за 100 % принята концентрация водорода в гидриде LiH [5]

¹Здесь и далее величины давления, указанные авторами работ во внесистемных единицах (атм, бар, psi, кгс/см 2 , торр, мм рт. ст. и др.), если не оговорено иное, приводятся в единицах СИ (Прим. авт.).

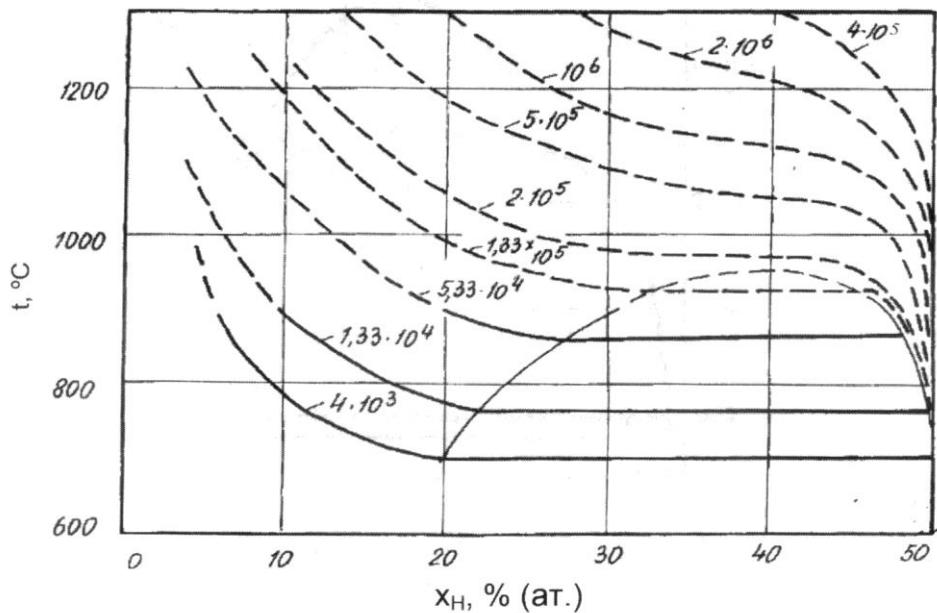
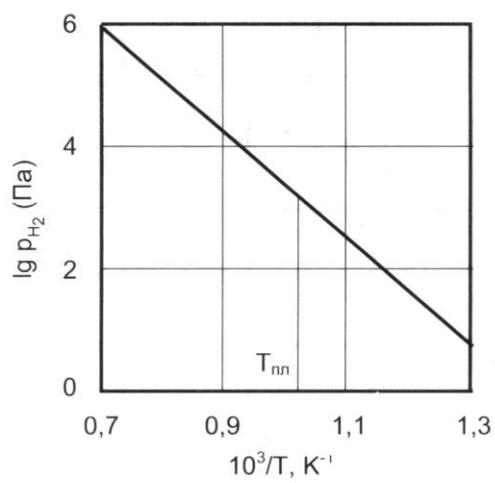


Рис. 1.2.2. Изобары растворимости водорода в литии [6, 7]

Рис. 1.2.3. Зависимость равновесного давления от температуры при диссоциации гидрида лития [8, 7]. $T_{\text{пл}}$ – температура плавления гидрида лития

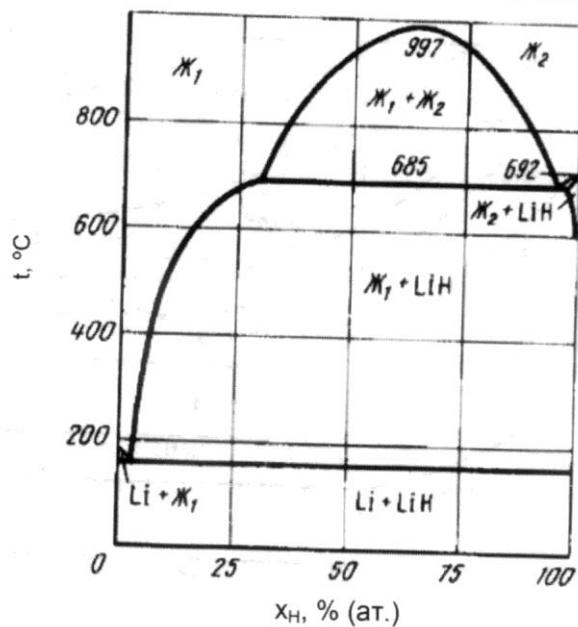


Рис. 1.2.4. Проекция линий максимальной растворимости водорода в системе Li–H на плоскость температура – состав [9]

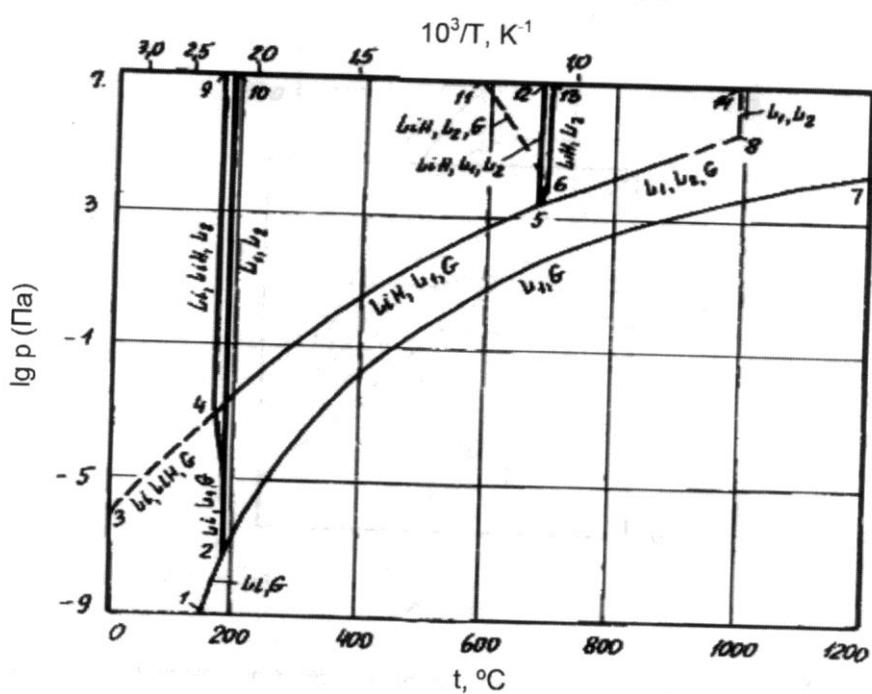


Рис. 1.2.5. P – T -диаграмма состояния системы Li–H [7]

состояния системы Li–H при различных значениях давления и температуры можно ознакомиться в работах [7, 9, 10].

На рис. 1.2.6 показана P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Li–H. Область существования твердого лития заключена между кривыми 2–3 и 3–1; гидрида лития – между линиями 2–3, 3–4 и 4–6. Жидкий раствор на основе лития находится ниже кривых 3–4 и 4–5, а жидкий раствор на основе гидрида лития – выше линии 4–5. Правее критической точки 5 различие между растворами исчезает.

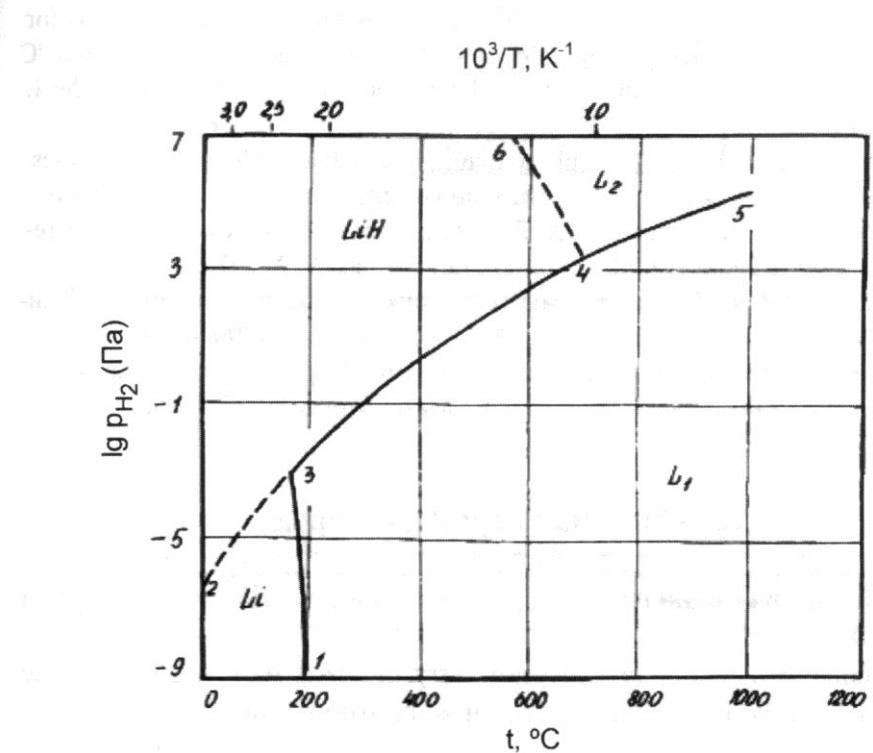


Рис. 1.2.6. P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Li–H ($p_{\text{общ}} \geq 10^7 \text{ Па}$) [7]

Литература

- Adams P.F., Down M.G., Hubberstey P., Pulham R.J. Solubilities, and solution and solvation enthalpies, for nitrogen and hydrogen in liquid lithium // J. Less-Common Metals. 1975. Vol. 42, №3. P. 325–334.

2. Якимович К.А., Мозговой А.Г. Изотопные модификации гидрида лития и их растворы с литием. Теплофизические и физико-химические свойства / Под ред. Э.Э. Шпильрайна. М. : Физматлит, 2006. 280 с.
3. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
4. Messer C.E., Damon E.B., Maybury P.C. e. a. Solid–liquid equilibrium in the lithium-lithium hydride system // *J. Phys. Chem.* 1958. Vol. 62, № 2. P. 220–222.
5. Черкасов П.А., Панкратьева Л.Н. Термодинамика растворов водорода в жидком литии // Журн. физ. химии. 1980. Vol. 54, № 11. С. 2778–2780.
6. Oertel M., Weirich W., Kügler B. et al. The lithium-lithium hydride process for the production of hydrogen: Comparison of two concepts for 950 and 1300 °C HTR helium outlet temperature // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1987. Vol. 12. № 4. P. 211–217.
7. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
8. Шпильрайн Э.Э., Якимович К. А. Гидрид лития. Физико-химические и теплофизические свойства. М. : Изд-во стандартов, 1972. 107 с.
9. Левинский Ю.В. *P–T–x*-диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.
10. Константы взаимодействия металлов с газами : Справ. изд. / Я.Д. Коган, Б.А. Колачев, Ю.В. Левинский и др. М. : Металлургия, 1987. 368 с.

1.3. Система натрий – водород

Натрий образует один гидрид NaN, обладающий ГЦК-решеткой типа NaCl ($a = 0,4872$ нм).

Растворимость водорода в твердом натрии очень мала и подробно не изучена. Для жидкого натрия справедливо соотношение [1]:

$$\lg x[\%(\text{am.})] = 0,5 \lg P_{H_2} (\text{Па}) - 2,89 - 2020 / T \quad (250\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Максимальная растворимость водорода в жидком натрии равна [1]:

$$\lg x_{max}[\%(\text{am.})] = 7,47 - 5020 / T \quad (250\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Изотермы растворимости водорода в жидком натрии показаны на рис. 1.3.1 и рис 1.3.2.

Равновесное давление диссоциации NaN, рассчитанное [2] как среднее значение по данным работ [1, 4, 5, 6], равно:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = 13,62 - 6000 / T \quad (250\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}).$$

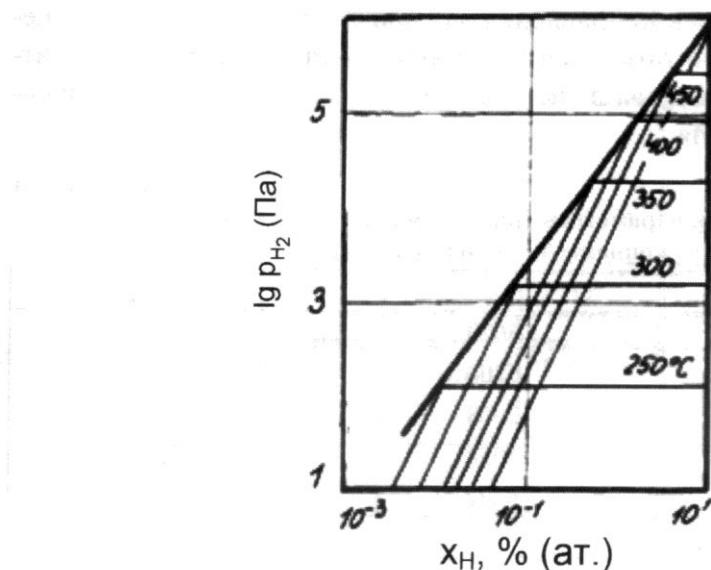


Рис. 1.3.1. Изотермы растворимости водорода в жидком натрии при температурах 250–450 °C [2]

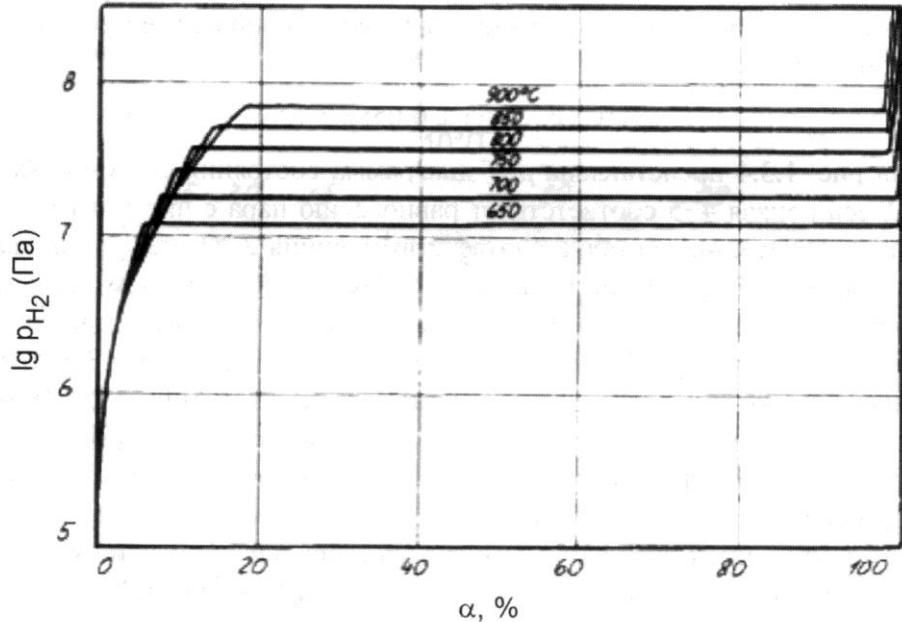


Рис. 1.3.2. Изотермы растворимости водорода в жидком натрии при температурах 650–900 °C, α – степень насыщения, при определении которой за 100 % принята концентрация водорода в гидриде NaH [3]

Значения равновесного давления водорода при различных температурах можно рассчитать, зная величины констант уравнения Вант-Гоффа, которые приведены в таблице 1.3.1 [1] для нескольких концентраций гидрида натрия.

Таблица 1.3.1

Зависимость параметров уравнения $\lg P_{H_2}$ (Па) = $-A/T + B$ от концентрации гидрида натрия

Мольная доля NaH, %	A	B
100	5070	12,61
90	5806	13,44
80–30	5958	13,59
20	6058	13,61
10	6222	13,82

Присутствие водорода практически не влияет на температуру плавления натрия. Поэтому в системе Na – H на проекции линий максимальной растворимости на плоскость T – x (рис. 1.3.3) температура трехфазного равновесия $\text{Na} \leftrightarrow \text{Ж} \leftrightarrow \text{NaN}$ почти не отличается от температуры плавления натрия. Координаты критической точки кривой несмешиваемости на этой диаграмме:

$$T_{kp} = (1227 \pm 70)^\circ\text{C}; x = 0,65 \pm 0,05; p = (250 \pm 60) \text{ МПа.}$$

На рис. 1.3.4 представлена p – T -диаграмма состояния системы Na–H [7]. Здесь кривая 4–5 соответствует равновесию пара с чистым жидким натрием. Плавлению металла соответствует линия 2–11, пересекающаяся с кривой 4–5 при очень низких давлениях. С повышением давления температура плавления натрия увеличивается. Этот эффект становится заметным при $p \geq 10^8$ Па ($dT_{ni}/dp = 8,5 \cdot 10^{-8}$ К/Па) [8]. Кривая 3–6 трехфазного равновесия $\text{NaN} \leftrightarrow \text{L}_1 \leftrightarrow \text{G}$ нанесена по данным [1, 4, 5]. Четырехфазному равновесию $\text{NaN} \leftrightarrow \text{L}_1 \leftrightarrow \text{L}_2 \leftrightarrow \text{G}$ отвечает точка 6 ($T = 638^\circ\text{C}$, $p \approx 1 \cdot 10^7$ Па), в которой, кроме линии 3–6, пересекаются кривые трехфазных равновесий 6–7 ($\text{L}_2 \leftrightarrow \text{NaN} \leftrightarrow \text{G}$), 6–12 ($\text{NaN} \leftrightarrow \text{L}_2 \leftrightarrow \text{L}_1$) и 6–9 ($\text{L}_1 \leftrightarrow \text{L}_2 \leftrightarrow \text{G}$). Различие в значениях температур точек 6 и 7 соответствует разнице температур монотектики и плавления NaN (см. рис. 1.3.3). Кривая 6–12 равновесия конденсированных фаз ($\text{NaN} \leftrightarrow \text{L}_1 \leftrightarrow \text{L}_2$) практически вертикальна. Линия 6–9 равновесия $\text{L}_1 \leftrightarrow \text{L}_2 \leftrightarrow \text{G}$ до 900°C построена по данным [3]. Эта кривая заканчивается в критической точке 9. Линия

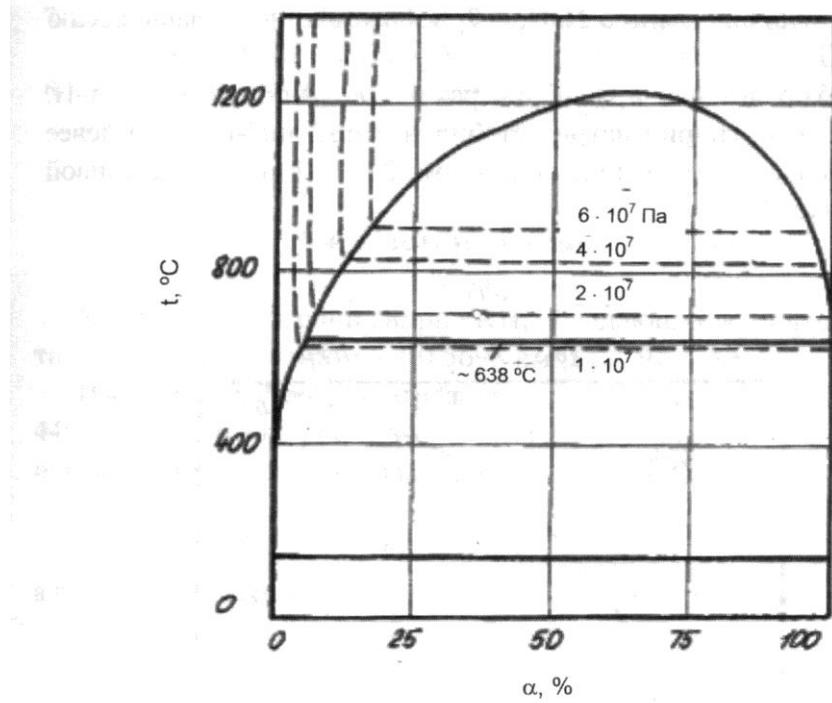


Рис. 1.3.3. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе Na–H [3] (штриховыми линиями обозначены изобары растворимости водорода)

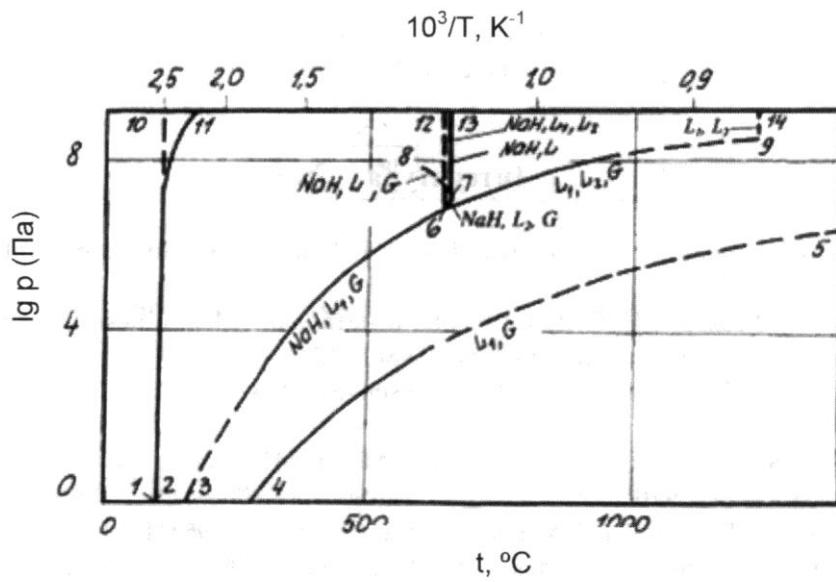


Рис. 1.3.4. P–T-диаграмма состояния системы натрий – водород [7, с. 919]

7–13 соответствует плавлению NaH, а 7–8 – трехфазному равновесию $\text{NaH} \leftrightarrow L_1 \leftrightarrow G$.

На рис. 1.3.5 представлена P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Na–H. Как следует из нее, гидрид натрия стабилен выше линии 1–2 и левее кривой 2–3. Область L_2 ограничена линиями 2–3 и 2–4, а ниже кривой 1–2–4 существует L_1 .

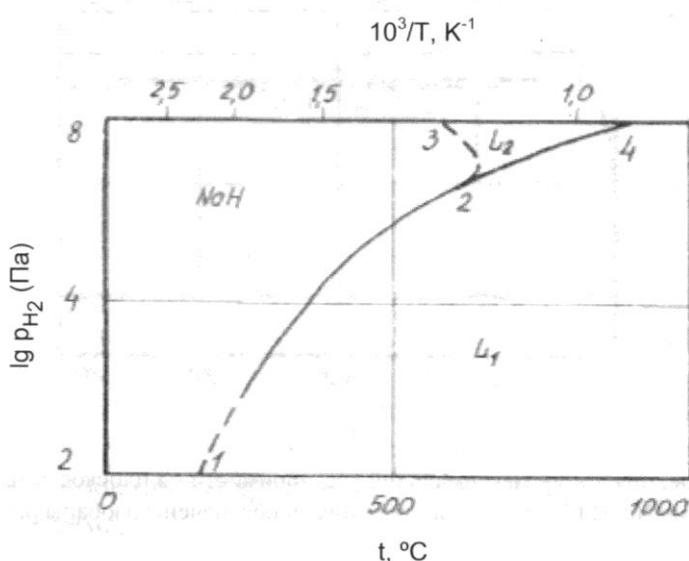


Рис. 1.3.5. P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы натрий – водород ($p_{\text{общ}} \geq 10^8$ Па) [7, с. 920]

Литература

1. Banus M.D., McSharry J.J., Sullivan E.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol 77. № 7. P. 2007–2010.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
3. Klostermeier W., Franck E.U. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1982. Vol. 86, №7. P. 606–612.
4. Meacham S.A., Hill E.F., Gardus A.A. Vol. APDA-241. Atomic Power Development Associates, 1970.
5. Addison C.C., Pulham R.J., Roy R.J. // J. Roy. Chem. Soc. 1965. P. 116–121.
6. Salzano F.J., Newman L. // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1971. Vol. 14, № 2. P. 263–266.

7. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
8. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении : Справочник. М. : Наука, 1979. 192 с.

1.4. Система калий – водород

Калий образует один гидрид KH, обладающий кубической решеткой типа NaCl с параметром $a = 0,5698$ нм [1].

Изотермы растворимости водорода в калии при температуре 340–440 °C показаны на рис. 1.4.1. В этом же интервале температур предельная растворимость водорода описывается уравнением:

$$\lg x_{H,max} [\% \text{ (ат.)}] = -2930 / T + 4,4 ,$$

а равновесное давление диссоциации KH – уравнением [2]:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -5860 / T + 13,32 \quad (340\text{--}440 \text{ }^{\circ}\text{C}).$$

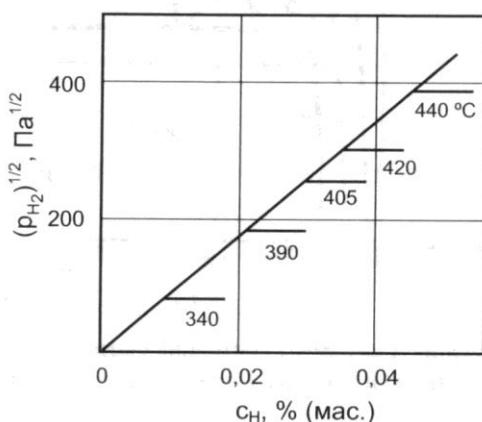


Рис. 1.4.1. Изотермы растворимости водорода в калии [2]

Литература

- Антонова М.М. Свойства гидридов металлов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1975. 128 с.
- Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н., Морозов В.А. и др. // Изв. АН ССР. Металлы. 1973. № 1. С. 74–77.

1.5. Система медь – водород

При растворении водорода в меди закон Сивертса выполняется до тех пор, пока концентрация его не достигнет 8% (ат.). Для твердой и жидкой меди справедливы уравнения [1]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,65 - 2560 / T \quad (500-1083^\circ\text{C}).$$

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,35 - 2270 / T \quad (1083-1550^\circ\text{C}).$$

Проекция линий растворимости водорода в меди и изобары растворимости при давлениях $1 \cdot 10^7$ и $5 \cdot 10^7$ Па показаны на рис. 1.5.1 [2, 3].

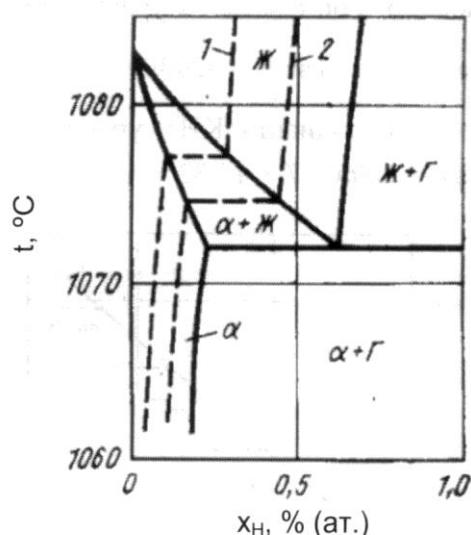


Рис. 1.5.1. Изобарное сечение диаграммы состояния системы медь – водород при давлении 10^8 Па (сплошные линии) и изобары (штриховые линии) для давлений $1 \cdot 10^7$ Па (1) и $5 \cdot 10^7$ Па (2)

Литература

- Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
- Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1980. №2. С. 90–93.
- Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. №1. С. 69–73.

1.6. Система серебро – водород

При непосредственном взаимодействии серебра с водородом вплоть до давления $6,7 \cdot 10^9$ Па (при температуре 723 К) гидриды не образуются [1].

Растворимость водорода в твердом и жидким серебре описывается уравнениями [2]

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,72 - 3600 / T \quad (550-961^\circ\text{C}),$$

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,36 - 3512 / T \quad (961-1200^\circ\text{C}).$$

Литература

- Traverse A., Nedellec P., Bernas H., Burger J.P. // J. Less-Common Metals. 1986. Vol. 125. P. 207–214. Цит. по: Verbetsky V.N., Mitrokhin S.V. Copper-, Silver- and Gold Hydrogen // Hydrogen in metals systems II / Ed. by F.A. Lewis, A. Aladjem. Scitec publications, Balaban Publishers, Solid State Phenomena. 2000. Vol. 73–75. P.503–517.
- Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.

1.7. Система золото – водород

Для растворимости водорода в твердом золоте справедливо уравнение [1]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 4,37 - 1880 / T \quad (700-900^\circ\text{C}).$$

Максимальное содержание водорода при давлении $6,5 \cdot 10^9$ Па отвечает составу $\text{AuH}_{0,43}$, имеющему ромбическую структуру с параметрами: $a = 0,68$ нм; $b = 0,961$ нм; $c = 0,785$ нм [2].

При очень низких температурах в системе золото – водород могут существовать гидриды AuH и AuH_3 [3].

Литература

- Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.

-
2. Verbetsky V.N., Mitrokhin S.V. Copper-, Silver- and Gold Hydrogen // Hydrogen in metals systems II / Ed. by F.A. Lewis, A.Aladjem. Scitec publications, Balaban Publishers, Solid State Phenomena. 2000. Vol. 73–75. P. 503–517.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем : Справочник : В 3т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Т. 1. М. : Машиностроение, 1996. 992 с.

1.8. Система магний – водород

Растворяясь в твердом магнии, водород занимает тетраэдрические позиции в его гексагональной решетке. Данные о растворимости водорода в твердом и жидким металле содержатся в нескольких работах [1–9]. Наиболее точные из них приведены ниже [7–9]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,45 - 1,10 \cdot 10^3 / T \quad (200\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}),$$

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 1,95 - 1,36 \cdot 10^3 / T \quad (650\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость водорода в твердом и жидким магниии при давлении газа 10^5 Па составляет [8]:

$$(\text{H/Mg}) \cdot 10^4 = 0,23 + 128 \cdot \exp(-2740 / T) \quad (177\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$(\text{H/Mg}) \cdot 10^1 = -5,8 + 195 \cdot \exp(-2380 / T) \quad (650\text{--}777 \text{ }^\circ\text{C})$$

Магний образует один гидрид – MgH_2 . При относительно высоких температурах и сравнительно низких давлениях водорода стабильна его модификация, имеющая, по данным рентгеновского анализа, решетку (β -фаза, прототип TiO_2 , рутил) с параметрами $a = 0,4516(8)$ нм, $c = 0,3020(5)$ нм [8, 10]. Согласно более новым рентгеновским исследованиям, $a = 0,4515(4)$ нм, $c = 0,3019(2)$ нм [11]. При температуре 650–800 $^\circ\text{C}$ и давлениях выше 2,5 ГПа наблюдается переход $\beta \rightarrow \delta$ (структурный тип δ -фазы – разупорядоченный CaF_2) [12, 13].

Изотермы растворимости водорода в магниии представлены на рис. 1.8.1 [1].

Предельная растворимость водорода в твердом магниии в области температур 440–560 $^\circ\text{C}$ приведена в таблице 1.8.1.

Температурная зависимость равновесного давления диссоциации дигидрида магния выражается уравнением:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = 12,12 - 3888 / T \quad (300\text{--}580 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [14].$$

Во всей исследованной области температур и давлений водорода ди-гидрид магния имел практически постоянный состав $MgH_{1,99 \pm 0,01}$.

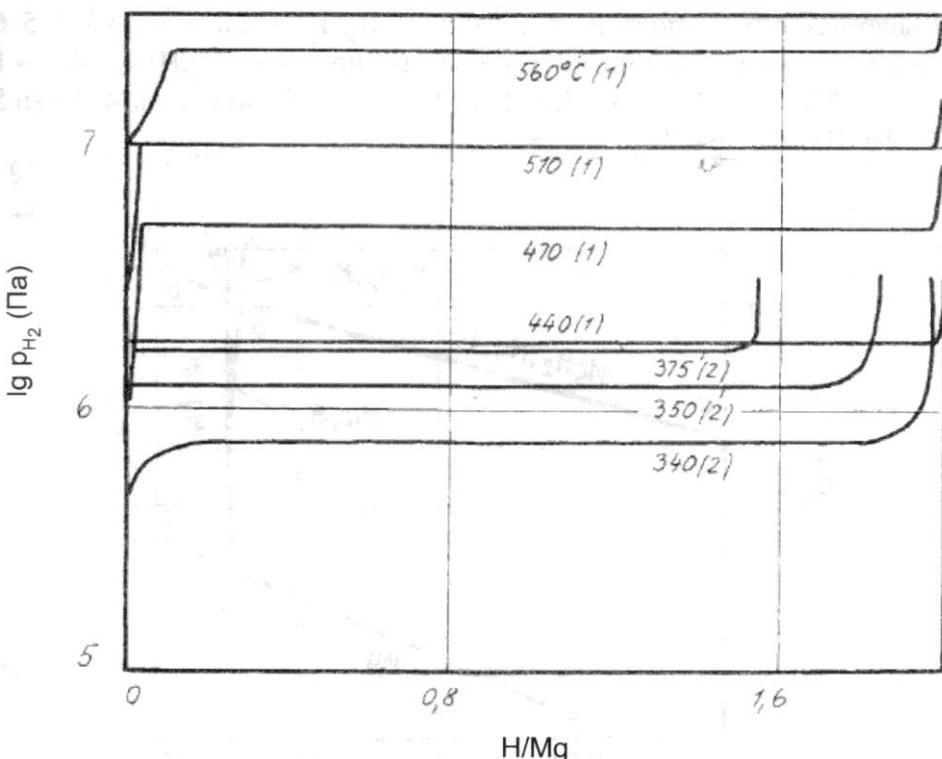


Рис. 1.8.1. Изотермы растворимости водорода в магнии [1]

Таблица 1.8.1

Предельная растворимость водорода в твердом магнии

Температура, °C	Равновесное давление водорода, МПа	Содержание водорода, % (ат.)
440	3,8	2,0
470	6,4	3,1
505	10,7	2,6
510	11,7	3,4
560	23,3	9,3

Участок $p-T$ -диаграммы состояния системы магний – водород показан на рис. 1.8.2 [15]. Кривые 1–2 и 2–3 представляют равновесное давление паров над твердым и жидким магнием, а линия 2–7 – плавление магния. Последняя кривая при высоких давлениях имеет наклон в сторону высоких температур: $dT/dp = 7 \cdot 10^{-8}$ К/Па [16]. Точка 5 отвечает четырехфазному равновесию $Mg \leftrightarrow \text{Ж} \leftrightarrow MgH_2 \leftrightarrow \Gamma$, а кривые 5–4, 5–6, 5–8 и 5–2, соответственно, трехфазным равновесиям $MgH_2 \leftrightarrow Mg \leftrightarrow \Gamma$, $MgH_2 \leftrightarrow Mg \leftrightarrow \text{Ж}$, $MgH_2 \leftrightarrow \text{Ж} \leftrightarrow \Gamma$ и $Mg \leftrightarrow \text{Ж} \leftrightarrow \Gamma$. Координаты точки 5: $p = \sim 10^8$ Па, $T = \sim 640$ °C.

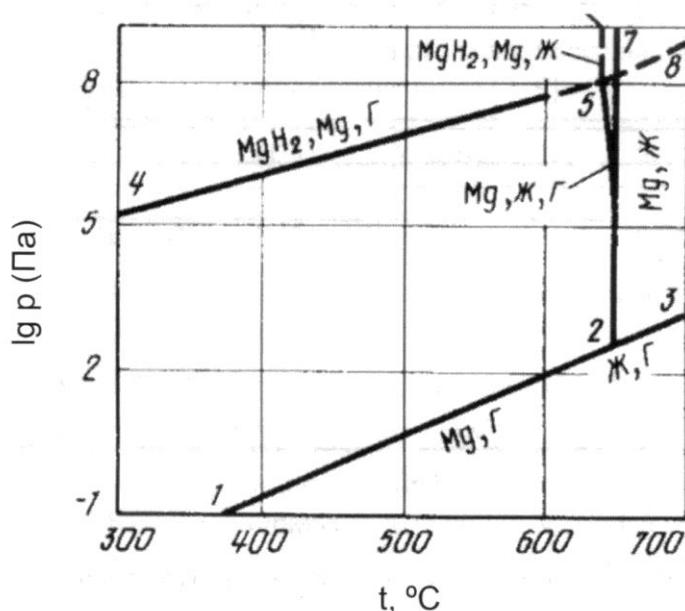


Рис. 1.8.2. Участок $p-T$ -диаграммы состояния системы Mg – H [15]

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Mg–Н при давлении 25 МПа представлены на (рис. 1.8.3).

Участок $p_{H_2}-T$ -диаграммы состояния системы Mg–Н (рис. 1.8.4) разделен на три области. Выше кривой 3–4 существует MgH_2 , правее линии 1–2 – жидкость, между кривыми 1–2 и 3–4 – твердый раствор водорода в магнии.

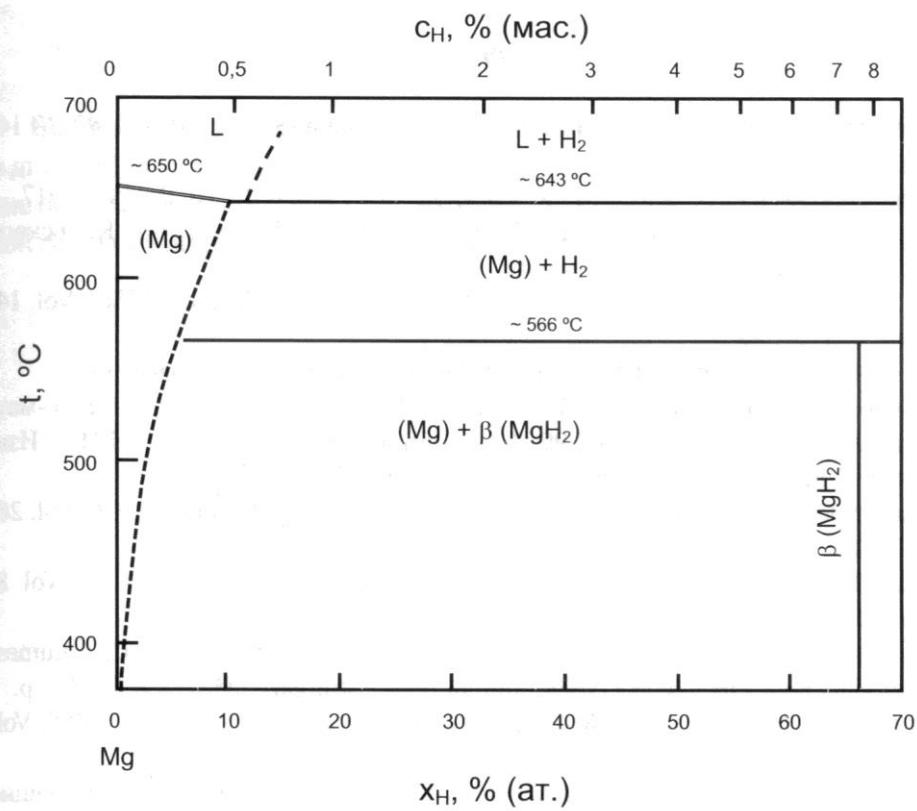


Рис. 1.8.3. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Mg–Н при давлении 25 МПа [8]

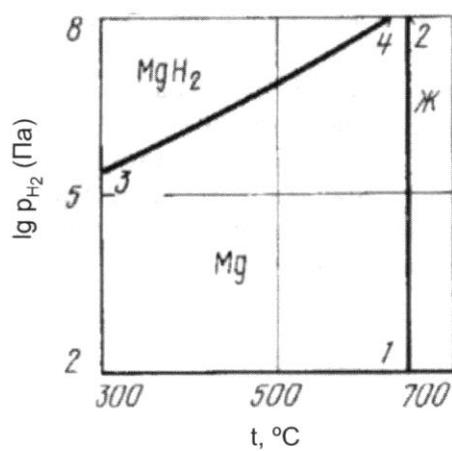


Рис. 1.8.4. P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Mg–Н при $p_{общ} \geq 10^8$ Па [15]

Литература

1. Stampfer J.F., Holley C.E., Suttle J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. № 14. P. 3504–3508.
2. Popovic Z.D., Piercy G.R. // Metal. Trans. A. 1975. Vol. 6. № 10. P. 1915–1917.
3. Чернега Д.Ф., Готвянский Ю.Я., Присяжнюк Т.Н.// Вестник Киевского политехн. ин-та. Машиностроение. 1979. № 16. С. 56–59.
4. Fromageau R., Mairy C., Tzanétakis P. // Scripta Metallurgica. 1980. Vol. 14. № 4. P. 395–398.
5. Rudman P.S. // Scripta Metallurgica. 1980. Vol. 14, № 12. P. 1365–1366.
6. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П., Семик О.П. // ДАН УССР. Сер. А: Физ.-мат. и техн. науки. 1981. № 6. С. 99–101; Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 69–73.
7. Watanabe T., Huang Y.C., Komatsu R. // J. Jap. Inst. Light Metals. 1976. Vol. 26. P. 76–81.
8. San-Martin A., Manchester F.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. Vol. 8, № 5. P. 431–437.
9. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
10. Ellinger F.H., Holley C.E., McInteer B.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1955, Vol. 77. № 9. P. 2647–2648.
11. Лукашев Р.В. Водород-аккумулирующие и водород-генерирующие материалы на основе MgH₂, содержащие углерод : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М. : МГУ, 2008. 23 с.
12. Bastide J.-P., Bonnetot B., Létoffé J.-M., Claudy P. // Mat. Res. Bull. 1980. Vol. 15. № 9. P. 1215–1224.
13. Литягина Л.М., Дюжева Т.И., Кабалкина С.С. и др. // Геохимия. 1985. № 1. С. 118–120.
14. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах/ Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
15. Левинский Ю.В. Р–T–x-диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М.: Металлургия, 1990. 400 с.
16. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении: Справочник. М. : Наука, 1979. 192 с.

1.9. Система кальций – водород

Водород образует твердые растворы в α -, β - и γ -модификациях кальция и дигидрид CaH_2 , у которого есть две разновидности. Общее представление об областях существования этих фаз дает проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 1.9.1) [1].

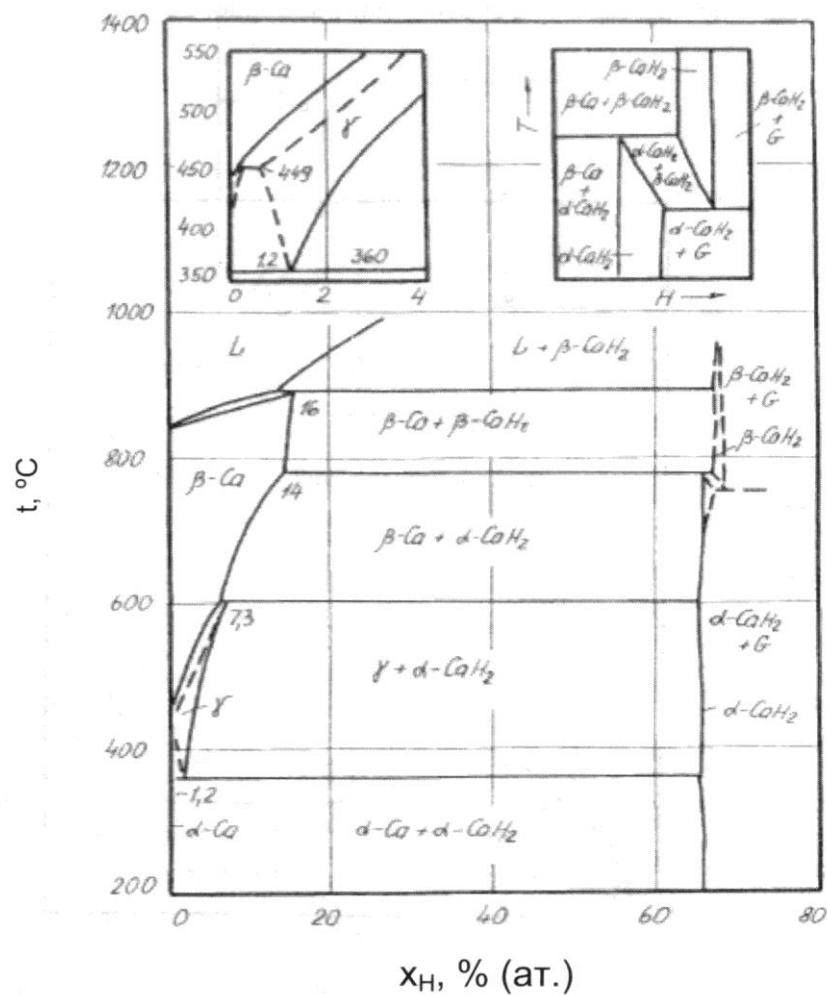


Рис. 1.9.1. Проекция линий максимальной растворимости водорода на плоскость температура – состав в системе $\text{Ca}-\text{H}$ [1]

Две модификации дигидрида кальция существуют в разных температурных областях: низкотемпературный $\alpha\text{-CaH}_2$ (Pnma, прототип PbCl_2) – при $t < 780^\circ\text{C}$, а высокотемпературный $\beta\text{-CaH}_2$ (прототип CaF_2) – при $t > 780^\circ\text{C}$ [2].

Растворимость водорода в α -кальции очень мала. В β -модификации этого металла максимально растворяется до 16 % (ат.), что увеличивает температуру плавления с 839°C (чистый кальций) до 890°C (насыщенный раствор водорода в $\beta\text{-Ca}$).

Изотермы растворимости водорода для системы Са–Н представлены на рис. 1.9.2 хорошо согласующимися данными работ [3, 4].

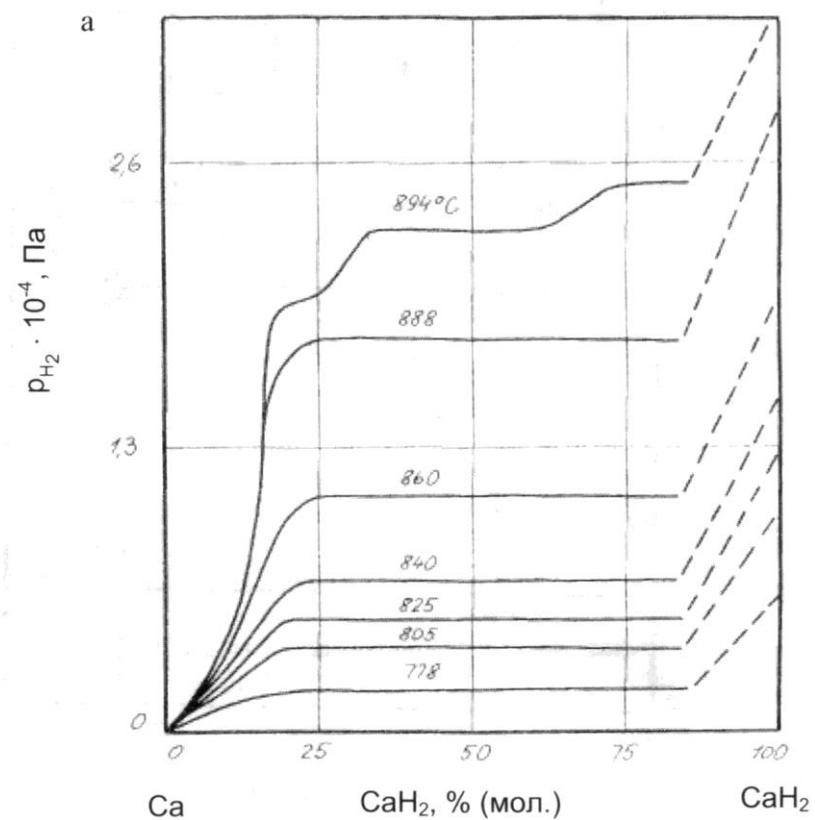


Рис. 1.9.2. Изотермы растворимости водорода в кальции по данным [3] (а) и [4] (б)

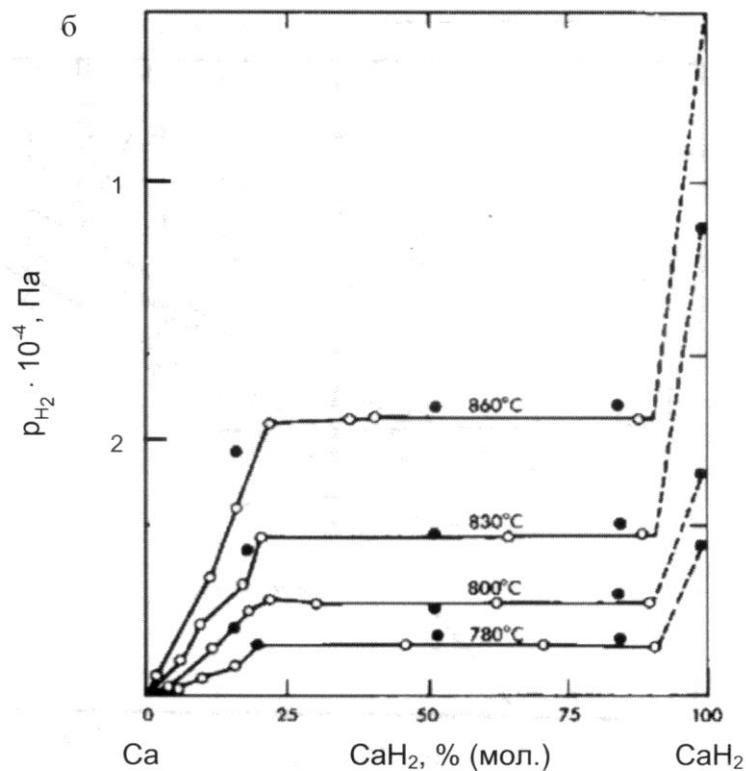


Рис. 1.9.2 (окончание)

Равновесное давление водорода при диссоциации CaH_2 составляет [1, 5]:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = 12,32 - 9610 / T (600 - 780 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = 11,62 - 8890 / T (780 - 890 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

На рис. 1.9.3 показана $p-T$ -диаграмма состояния системы кальций – водород [6]. Кривые 1–2, 2–3 и 3–4 представляют равновесие α -, β -фаз и жидкого кальция с водородом. Линии 2–13 и 3–18 отображают аллотропическое превращение и плавление металла. В точках 6, 7, 8, 9 и 10 имеют место, соответственно, четырехфазные равновесия $\alpha\text{-Ca} \leftrightarrow \alpha\text{-CaH}_2 \leftrightarrow \gamma\text{-CaH}_2 \leftrightarrow \Gamma$, $\alpha\text{-Ca} \leftrightarrow \beta\text{-Ca} \leftrightarrow \gamma\text{-CaH}_2 \leftrightarrow \Gamma$, $\alpha\text{-CaH}_2 \leftrightarrow \beta\text{-Ca} \leftrightarrow \gamma\text{-CaH}_2 \leftrightarrow \Gamma$, $\beta\text{-Ca} \leftrightarrow \alpha\text{-CaH}_2 \leftrightarrow \Gamma \leftrightarrow \beta\text{-CaH}_2$ и $\beta\text{-Ca} \leftrightarrow \beta\text{-CaH}_2 \leftrightarrow \text{Ж} \leftrightarrow \Gamma$. Каждая из этих точек является местом пересечения четырех кривых трехфазных равновесий, в которых поочередно задействованы все че-

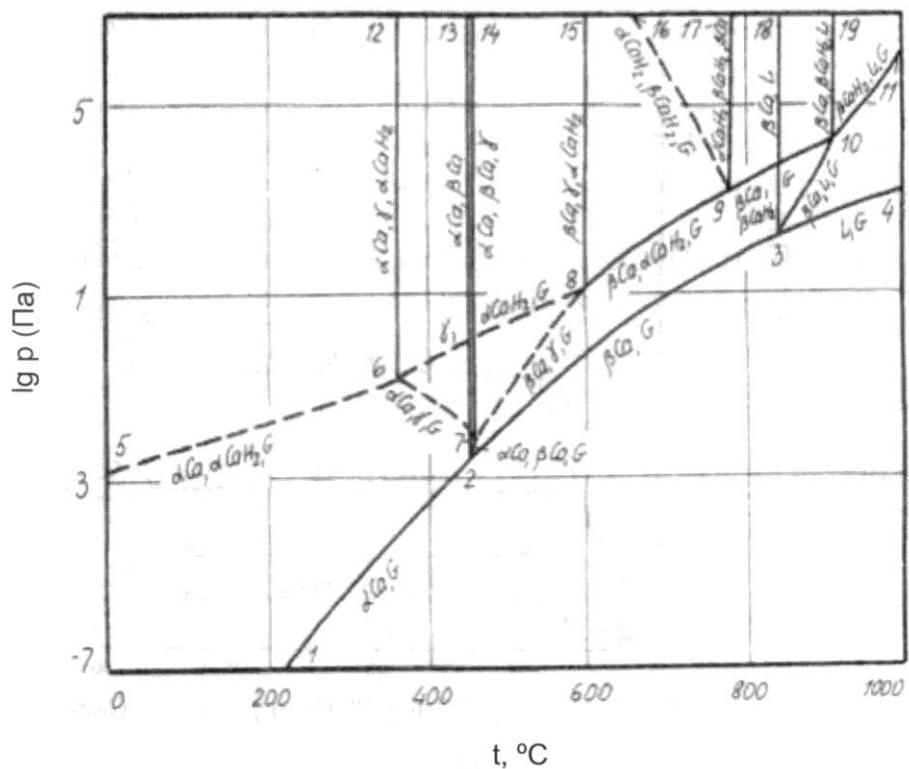


Рис. 1.9.3. P - T -диаграмма состояния системы Ca–H [6, с. 307]

тыре фазы. Линии трехфазных равновесий с участием газа 8–9 и 9–10 нанесены на диаграмму по экспериментальным данным, остальные – ориентировочно.

С изобарными и изотермическими сечениями этой диаграммы при разных давлениях и температурах можно ознакомиться в справочниках [6, 7].

На рис. 1.9.4 показана p_{H_2} – T -диаграмма состояния кальций – водород, на которой обозначены однофазные области существования различных фаз этой системы.

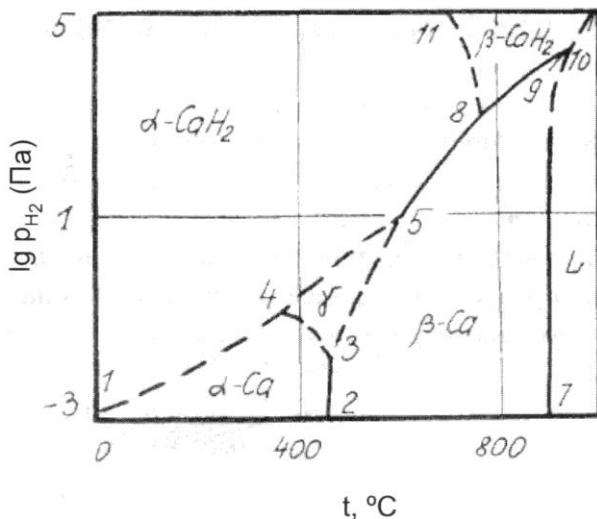


Рис. 1.9.4. P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Ca–Н [6, с. 312]

Литература

- Peterson D.T., Fattore V.G. // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65. № 11. P. 2062–2063.
- Антонова М.М. Свойства гидридов металлов: справочник. Киев : Наукова думка, 1975. 128 с.
- Johnson W.C., Stubbs M.F., Sidwell A.E., Pechukas A. The rate of formation and the dissociation of calcium hydride // J. Am. Chem. Soc. 1939. Vol. 61, № 2. P. 318–329.
- Treadwell W.D., Sticher J. Über den Wasserstoffdruck von Calciumhydrid // Helv. Chim. Acta. 1953. Vol. 36, № 7. P. 1820–1832.
- Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
- Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. Stuttgart : ASM International, 1997. 1838 p.
- Левинский Ю.В. P – T - x -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.

1.10. Система стронций – водород

Стронций образует только один гидрид – SrH_2 , который при температуре около 855°C претерпевает аллотропическое превращение. Низкотемпературный $\alpha\text{-SrH}_2$ имеет орторомбическую решетку (пространственная группа $Pnma$) с параметрами: $a = 0,6364$ нм, $b = 0,7343$ нм, $c = 0,3875$ нм. Высокотемпературный имеет, вероятно, ОЦК-решетку [1]. Представление о равновесии конденсированных фаз дает проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 1.10.1) [2].

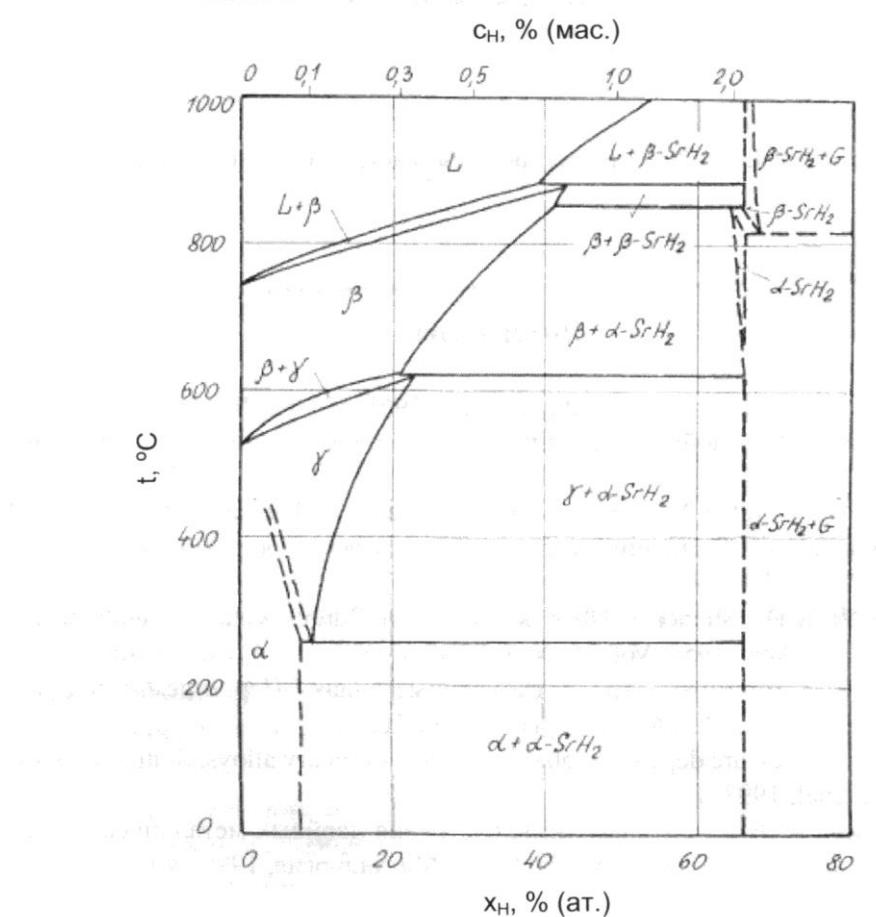


Рис. 1.10.1. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость T – x в системе стронций – водород [2, с. 1014]

Изотермы растворимости водорода (рис. 1.10.2 и рис. 1.10.3) свидетельствуют о хорошем соответствии поведения γ -твердых растворов закону Сивертса [3].

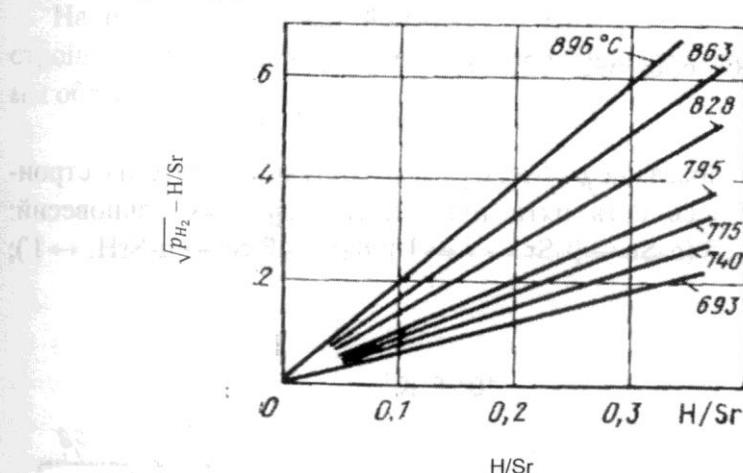


Рис. 1.10.2. Изотермы растворимости водорода в стронции в координатах $\sqrt{p_{H_2}} - H/Sr$ [3, с. 21]

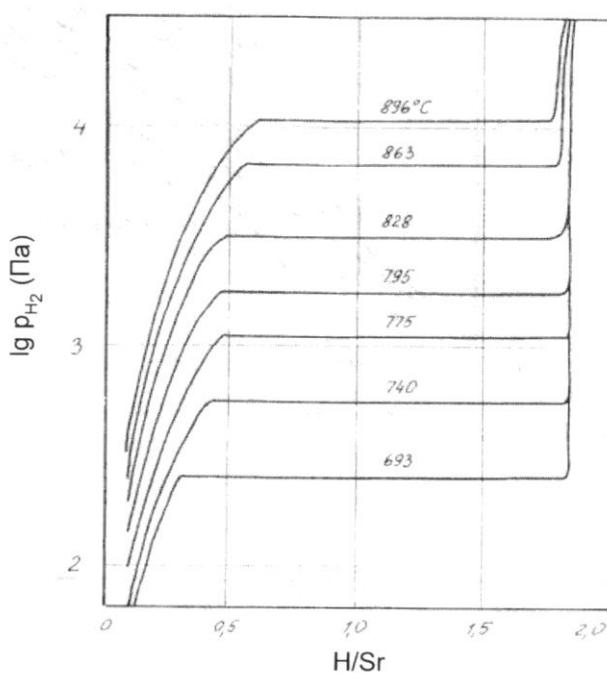


Рис. 1.10.3. Изотермы растворимости водорода в системе Sr–SrH₂ [2, с. 21; 2, с. 1013]

Равновесное давление водорода при диссоциации SrH_2 [4]:

$$\lg p_{\text{H}_2} \text{ (Па)} = -10\ 400 / T + 13,22.$$

Упругость диссоциации гидрида стронция [3]:

Температура, $^{\circ}\text{C}$ 650 692 725 754 779 803 813

$p_{\text{H}_2} \cdot 10^{-4}$, Па 3,5 4,0 5,3 6,7 8,0 9,4 10,2.

На рис. 1.10.4 показана $P-T$ -диаграмма состояния системы стронций – водород. Здесь есть пять точек четырехфазных равновесий: 3 ($\alpha\text{-SrH}_2 \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \Gamma \leftrightarrow \beta\text{-Sr}$); 5 ($\alpha\text{-Sr} \leftrightarrow \beta\text{-Sr} \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \Gamma$); 8 ($\gamma \leftrightarrow \beta\text{-Sr} \leftrightarrow \alpha\text{-SrH}_2 \leftrightarrow \Gamma$);

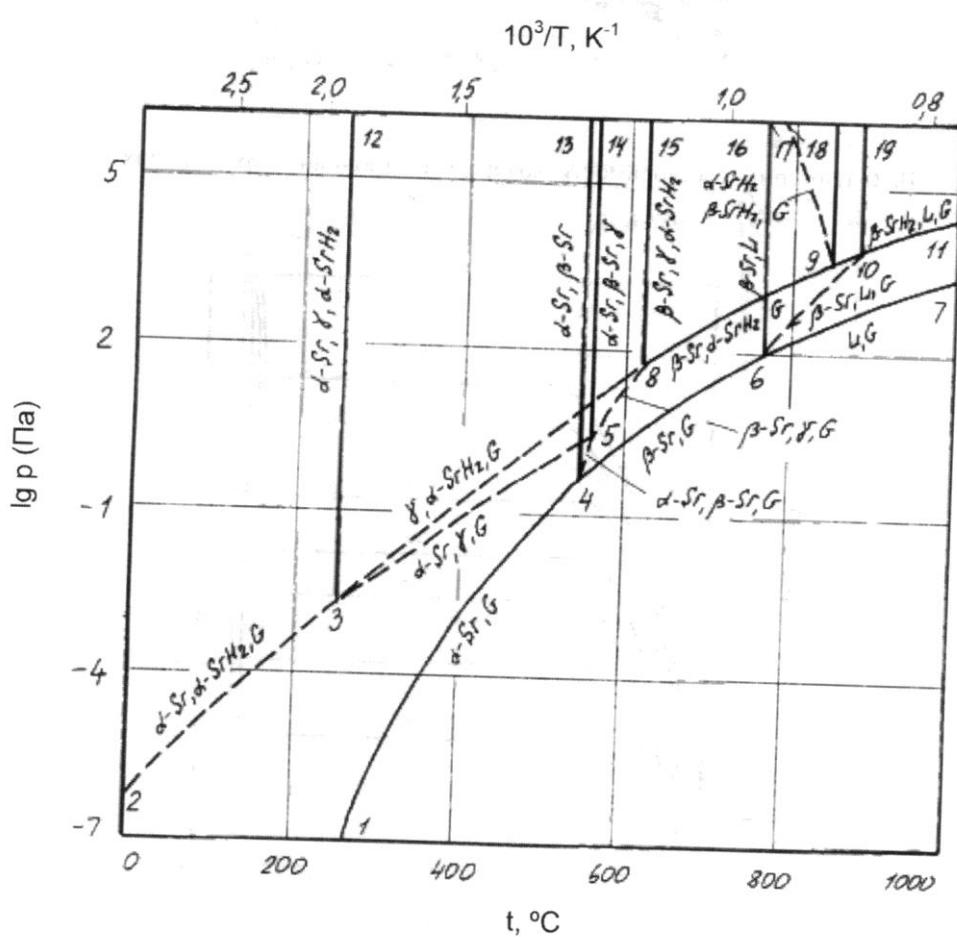


Рис. 1.10.4. $P-T$ -диаграмма состояния системы Sr–H [2, с. 1015]

9 (β -Sr \leftrightarrow α -Sr \leftrightarrow α -SrH₂ \leftrightarrow Г); 10 (β -Sr \leftrightarrow β -SrH₂ \leftrightarrow Ж \leftrightarrow Г). Подробное описание этой диаграммы, как и схемы изобарных и изотермических сечений, можно найти в монографиях [1, 2].

На рис. 1.10.5 представлена P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы стронций – водород. Области существования различных фаз этой системы обозначены на рисунке.

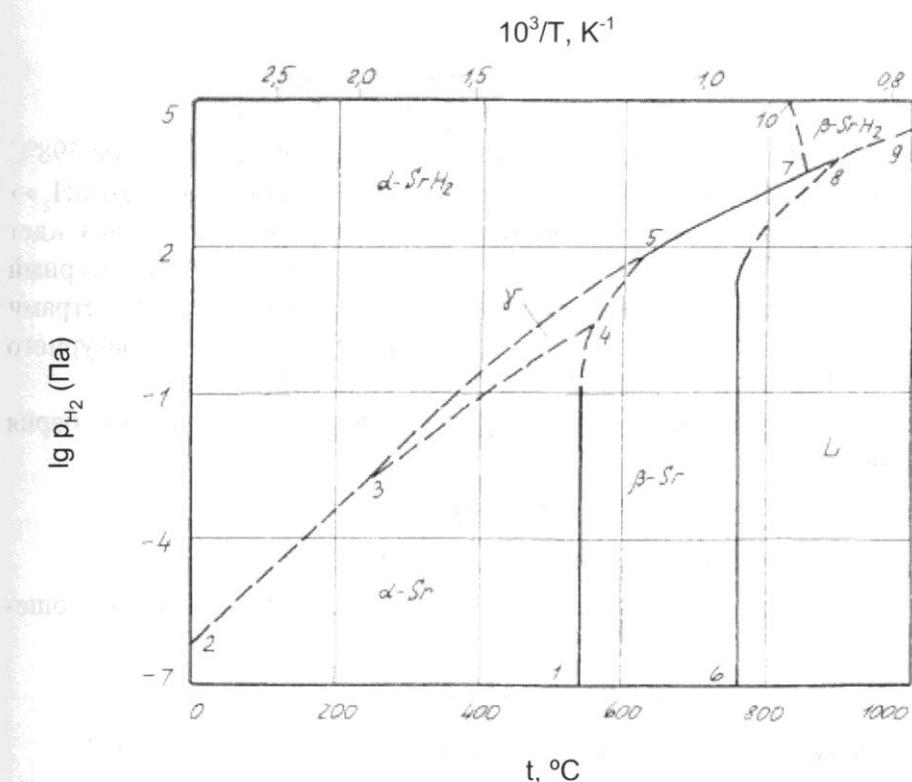


Рис. 1.10.5. P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы стронций – водород при $P_{o6u} \geq 10^5$ Па [2, с. 1019]

Литература

1. Левинский Ю.В. P – T - x -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 2. М. : Металлургия, 1990. 400 с.

-
2. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
 3. Константы взаимодействия металлов с газами: Справ. изд. / Я.Д. Коган, Б.А. Колачев, Ю.В. Левинский и др. М. : Металлургия, 1987. 368 с.
 4. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. Пер. с англ. ; под ред. Р.А. Андриевского, К.Г. Ткача. М. : Атомиздат, 1973. 432 с.

1.11. Система барий – водород

Барий образует один гидрид – BaH_2 , который при температуре 598°C претерпевает аллотропическое превращение по реакции $\text{Ba} \leftrightarrow \alpha\text{-}\text{BaH}_2 \leftrightarrow \beta\text{-}\text{BaH}_2$. Возможно, если температура будет несколько ниже, произойдет безвариантный переход $\alpha\text{-}\text{BaH}_2 \leftrightarrow \beta\text{-}\text{BaH}_2 \leftrightarrow \Gamma$. Низкотемпературный BaH_2 имеет орторомбическую решетку (*oP12*, тип Co_2Si) с параметрами $a = 0,6788$ нм, $b = 0,7829$ нм, $c = 0,4167$ нм. У высокотемпературного $\beta\text{-}\text{BaH}_2$ ОЦК-решетка с параметром $a = 0,9465$ нм [1].

Равновесное давление водорода при диссоциации дигидрида бария представлено ниже [2]:

Температура, °C	350	500	550	600
Давление, Па	1,33	4,00	21,3	31,9

В температурном интервале 735–950 °C оно выражается соотношением [3]:

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -9984 / T + 12,75.$$

Изотермы растворимости водорода показаны на рис. 1.11.1 [3].

На рис. 1.11.2 представлена проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав, а на рис. 1.11.3 – $p\text{-}T$ -диаграмма состояния этой системы [2, 4]. На ее поле присутствуют две точки четырехфазных равновесий: 4 ($\text{Ba} \leftrightarrow \alpha\text{-}\text{BaH}_2 \leftrightarrow \beta\text{-}\text{BaH}_2 \leftrightarrow \Gamma$) и 5 ($\text{Ba} \leftrightarrow \beta\text{-}\text{BaH}_2 \leftrightarrow \text{Ж} \leftrightarrow \Gamma$). С подробным описанием $p\text{-}T$ -диаграммы, ее изобарными и изотермическими сечениями можно ознакомиться в справочнике [2].

На рис. 1.11.4 показана $p_{\text{H}_2}\text{-}T$ -диаграмма состояния системы $\text{Ba}-\text{H}$ с обозначенными на ней областями существования различных фаз.

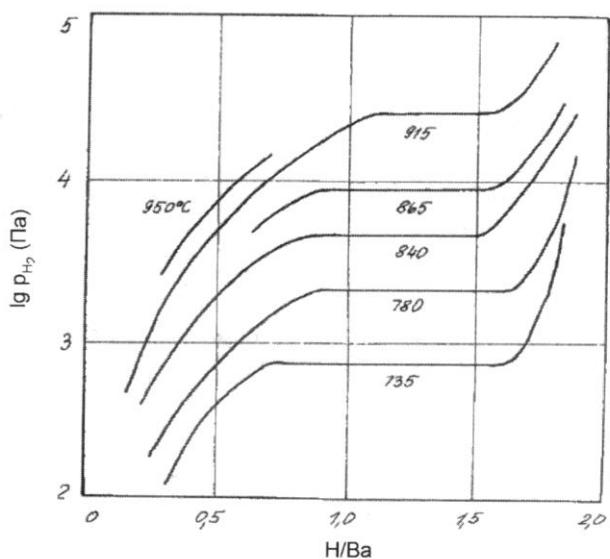
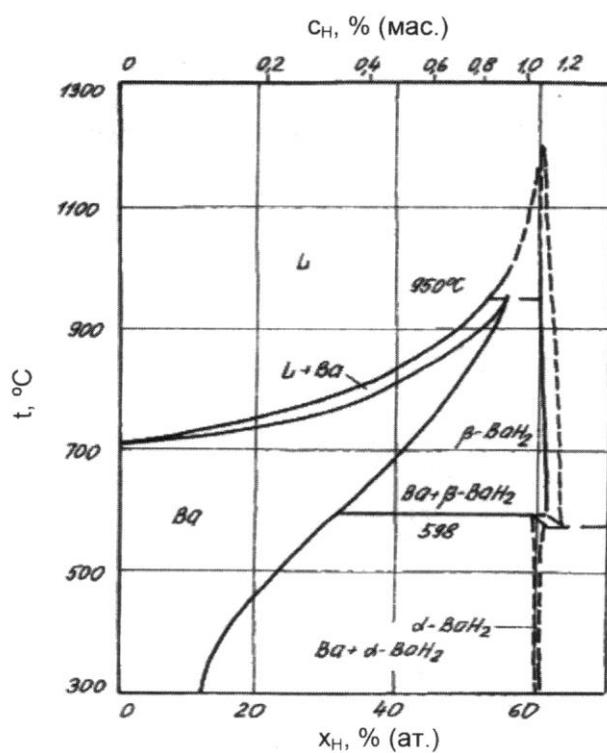


Рис. 1.11.1. Изотермы растворимости водорода в барии [3]

Рис. 1.11.2. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость $T-x$ в системе барий – водород [2, с. 123; 4, с. 270]

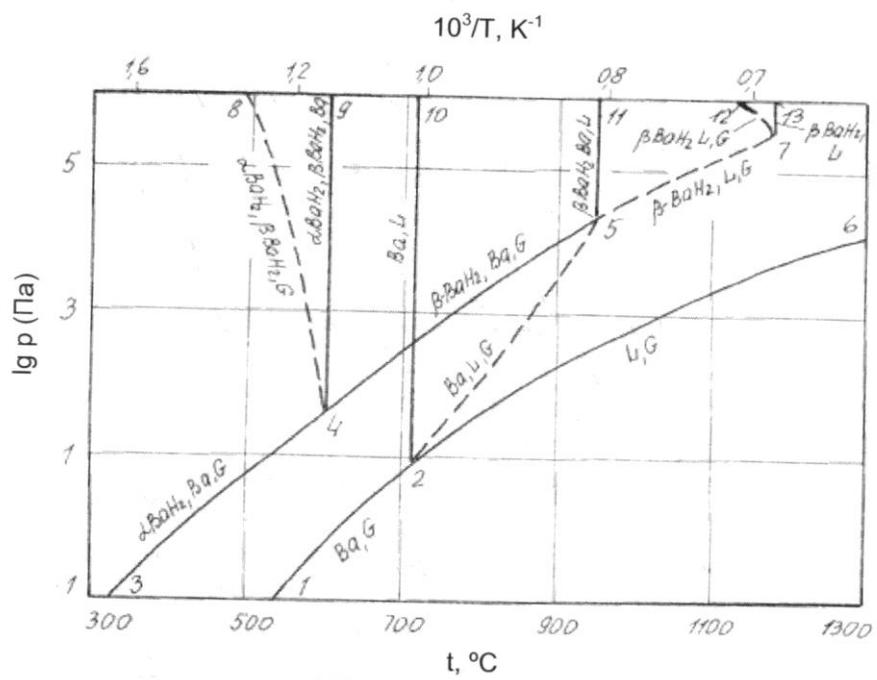


Рис. 1.11.3. Схематическая p - T -диаграмма состояния системы барий – водород [2, 4]

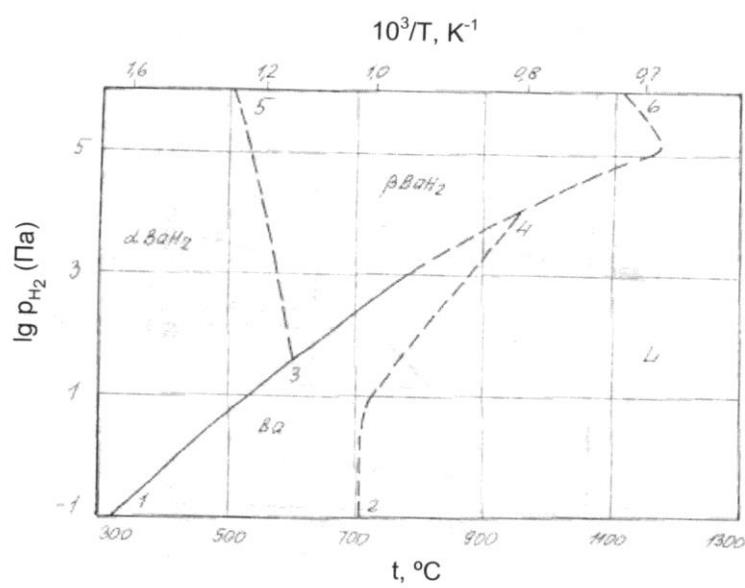


Рис. 1.11.4. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы барий – водород при $P_{общ} \geq 10^6$ Па [2, 4]

Литература

1. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1975. 128 с.
2. Левинский Ю.В. $P-T-x$ -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. – 400 с.
3. Franzen H.F., Khan A.S., D.T Peterson // J. Less Common Metals. 1979. Vol. 66. № 1. P. 111–116.
4. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart: MSI, 1997. 1838 p.

1.12. Система скандий – водород

Дигидрид скандия (условная формула ScH_2) обладает кубической решеткой типа флюорита (CaH_2 , пространственная группа $\text{O}_\text{h}^5 - Fm\bar{3}m$) с параметрами решетки: $a = 0,4783$ нм [1]. Тригидрид (условная формула ScH_3) имеет гексагональную решетку и существует только при высоком (0,1–1 ГПа) давлении H_2 [2].

Зависимость содержания водорода в твердом растворе от давления и температуры (при x_{H} не более 5 % (ат.) определяется уравнением [3]:

$$\lg x_{\text{H}} [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) - 3,56 + 4700 / T \quad (600\text{--}1050^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость водорода в скандии [3]:

$$\lg x_{\text{H}} [\% \text{ (ат.)}] = -132 / T + 1,7 \quad (600\text{--}1050^\circ\text{C}).$$

На рис. 1.12.1 изображены изотермы растворимости водорода в скандии [4], на рис. 1.12.2 – проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав, а на рис. 1.12.3 – $p-T$ -диаграмма состояния системы [5].

Изобарные и изотермические сечения этой диаграммы подробно рассмотрены в справочнике [5]. Там же приведено описание $p_{\text{H}_2}-T$ -диаграммы (рис. 1.12.4), на которой обозначены поля существования фаз системы.

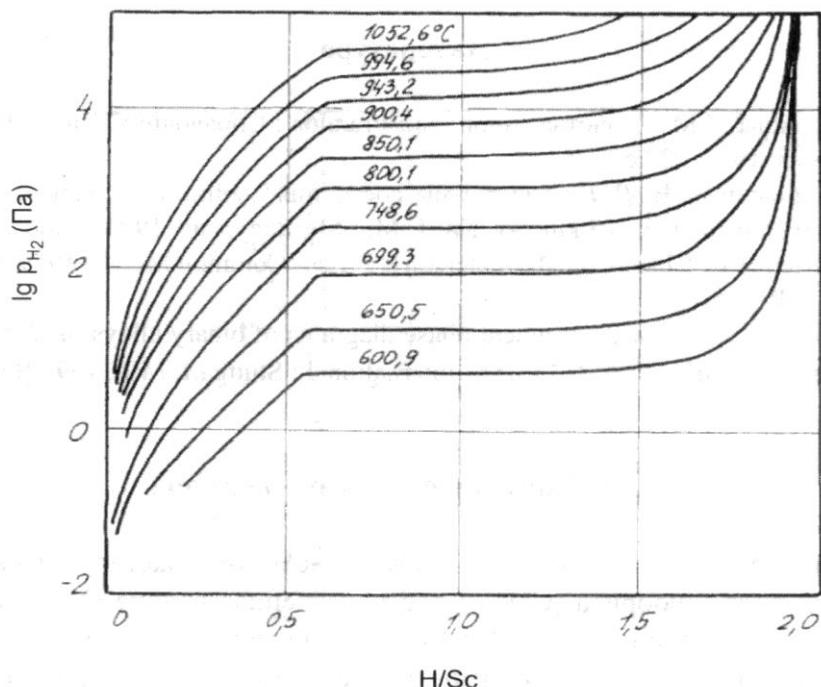


Рис. 1.12.1. Изотермы растворимости водорода в скандии [4]

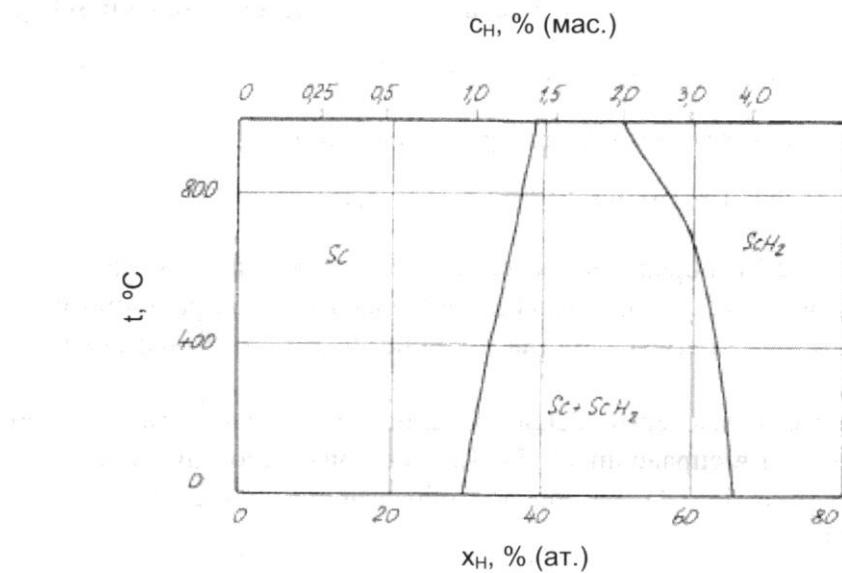
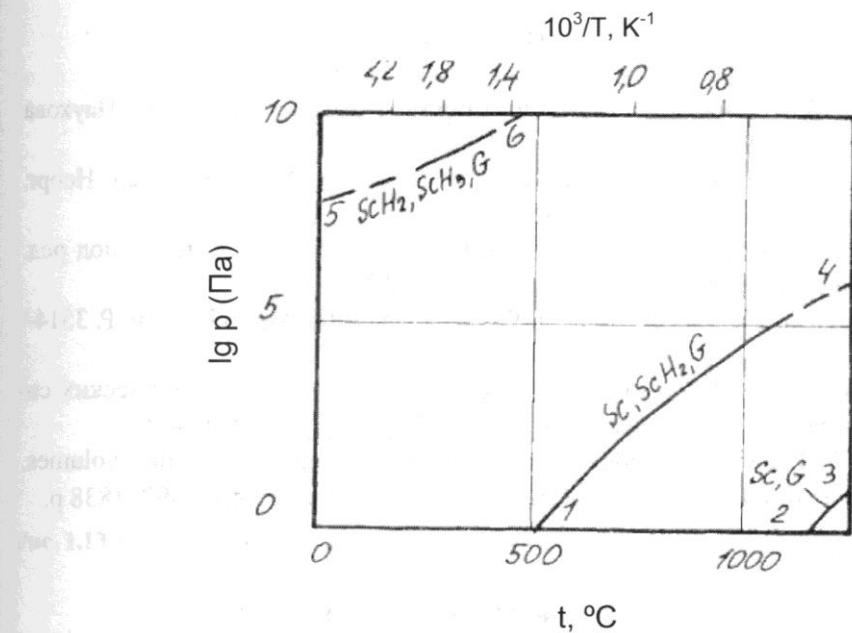
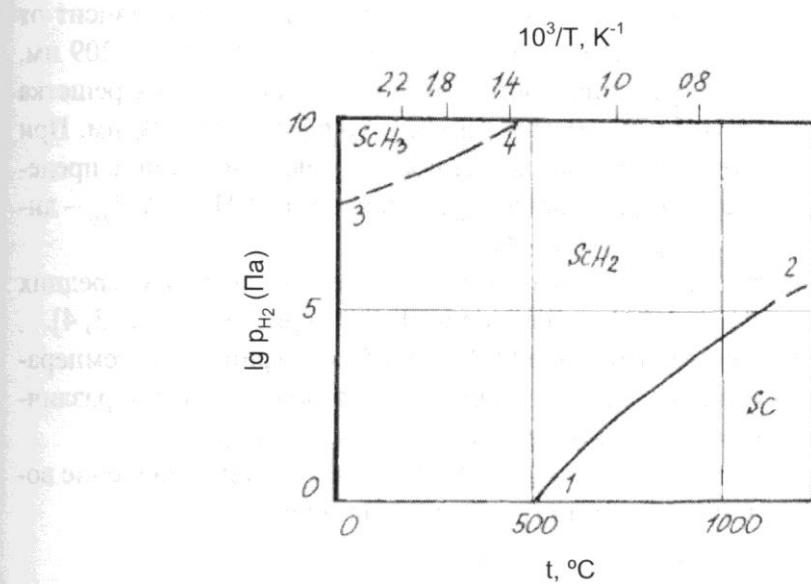


Рис. 1.12.2. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе скандий – водород [6]

Рис. 1.12.3. $P-T$ -диаграмма системы скандий – водород [5]Рис. 1.12.4. $P_{H_2}-T$ -диаграмма состояния системы скандий – водород при $P_{общ} > 10^{10}$ Па [5]

Литература

1. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1975. 128 с.
2. Башкин И.О., Понятовский Е.Г., Кост М.Е. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1615–1616.
3. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах/ Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
4. Lieberman M.L., Wahlbeck P.G. // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69. № 10. P. 3514–3519.
5. Левинский Ю.В. $P-T$ -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.
6. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart: MSI, 1997. 1838 p.

1.13. Система иттрий – водород

Иттрий образует два гидрида. Оба соединения имеют широкие области гомогенности. Дигидрид иттрия (условная формула YH_2) обладает ГЦК-решеткой типа флюорита. Параметр решетки (a) зависит от содержания водорода и колеблется в пределах от 0,5199 до 0,5209 нм. У тригидрида иттрия (условная формула YH_3) тетрагональная решетка с параметрами: $a = (0,3659 \div 0,3674)$ нм; $c = (0,6586 \div 0,6659)$ нм. При комнатной температуре области гомогенности имеют следующие пределы: $\text{Y} - \text{YH}_{0,245}$ – твердый раствор водорода в иттрии; $\text{YH}_{1,9} - \text{YH}_{2,0}$ – дигидрид; $\text{YH}_{2,8} - \text{YH}_{3,0}$ – тригидрид [1].

Изотермы растворимости водорода в иттрии при высоких, средних и низких температурах приведены на рис. 1.13.1 – рис. 1.13.3 [2, 3, 4].

Для температурного интервала 900–1350 °C коэффициенты температурной зависимости равновесного давления водорода для YH_x с различным содержанием водорода приведены в табл. 1.13.1 [2].

Для более низких температур (600–950 °C) равновесное давление водорода при диссоциации дигидрида иттрия составляет:

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -11\,869 / T + 12,64.$$

Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав показана на рис. 1.13.4 [1, 5]; $p-T$ -диаграмма состояния

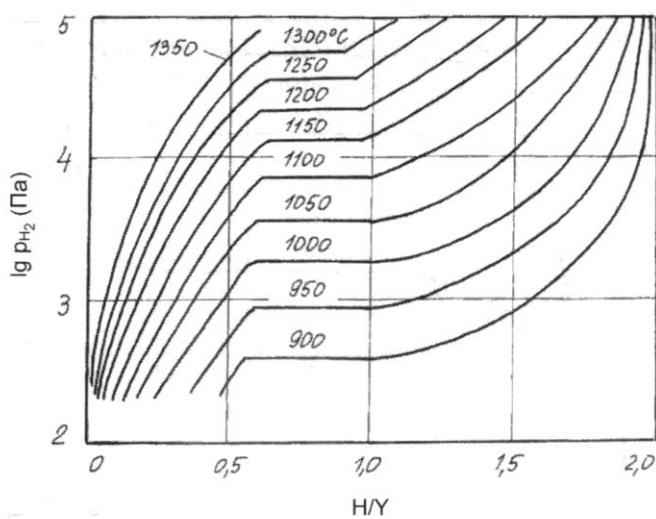


Рис. 1.13.1. Изотермы растворимости водорода в иттрии при высоких температурах [2]

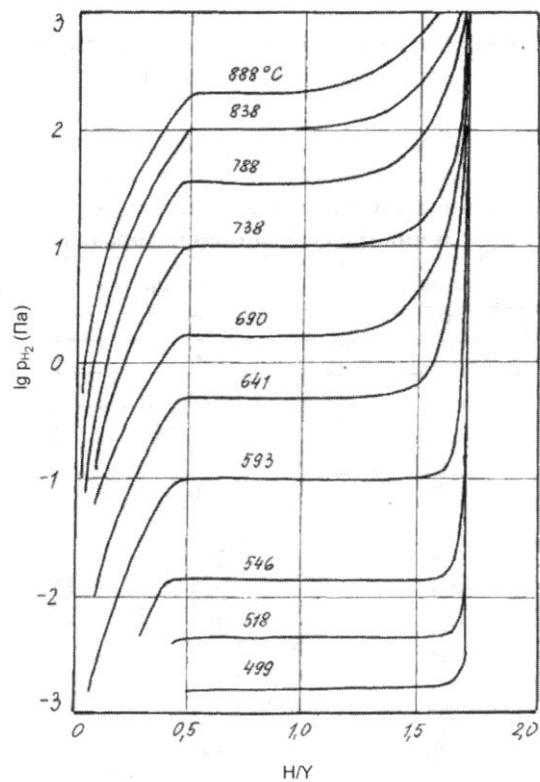


Рис. 1.13.2. Изотермы растворимости водорода в системе иттрий – водород при средних температурах [3]

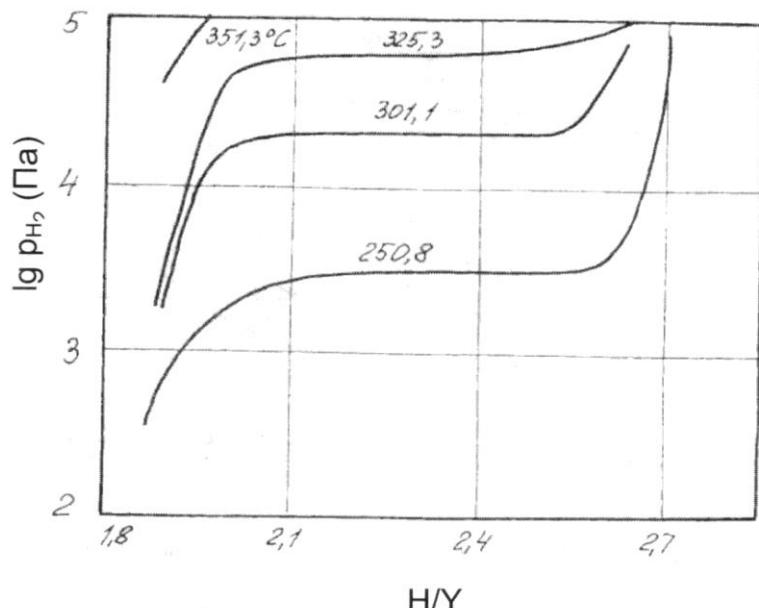


Рис. 1.13.3. Изотермы растворимости водорода в системе иттрий – водород при низких температурах [4]

Таблица 1.13.1
Термодинамические характеристики сорбции для YH_x
с различным содержанием водорода [2]

Состав (H/Y)	Фаза	$-\Delta\bar{H}$, кДж/моль H_2	$-\Delta\bar{S}$ Дж/(моль $\text{H}_2 \cdot \text{K}$)
0,20	Y	159	69,4
0,30	Y	166	82,3
0,40	Y	166	88,6
0,50	Y	165	93,2
0,60	Y	158	93,8
0,70–0,90	$\text{Y} + \text{YH}_2$	186	113
1,00	YH_2	205	127
1,10	YH_2	208	132
1,20	YH_2	215	138
1,30	YH_2	219	144
1,40	YH_2	224	150
1,50	YH_2	231	153
1,60	YH_2	239	166
1,70	YH_2	242	171
1,80	YH_2	248	180
1,90	YH_2	272	209

и p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы – на рис. 1.13.5 и рис. 1.13.6, соответственно. Изобарные и изотермические сечения $p-T-x$ -диаграммы состояния системы иттрий – водород приведены в [1].

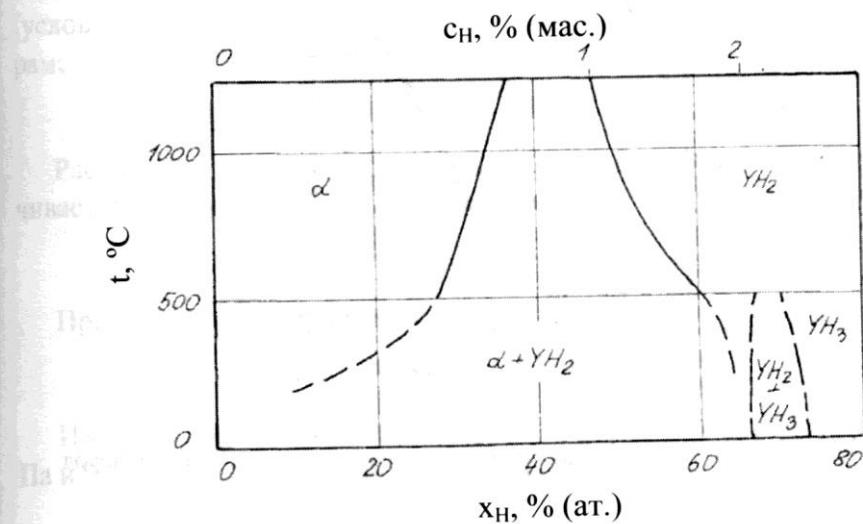


Рис. 1.13.4. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе иттрий – водород [1, 5]

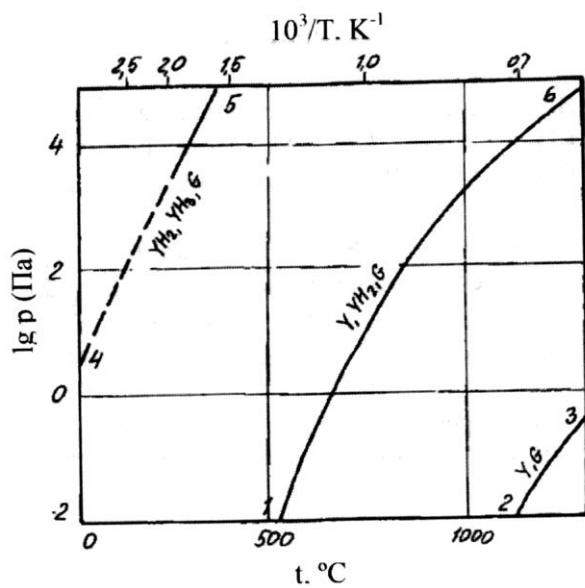


Рис. 1.13.5. $P-T$ -диаграмма системы иттрий – водород [1, 5]

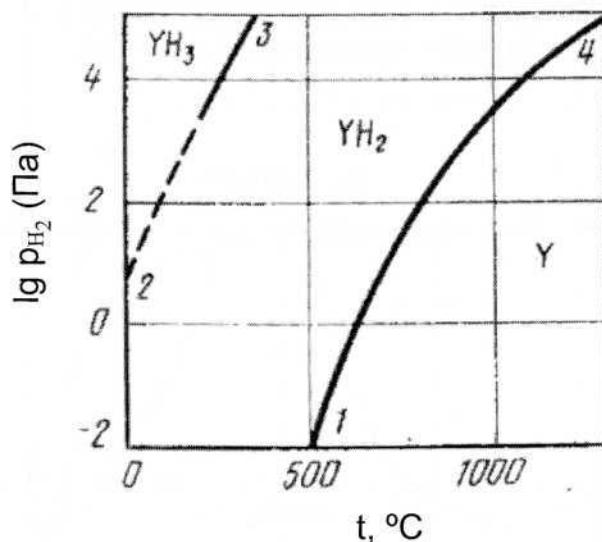


Рис. 1.13.6. Участок $P_{H_2} - T$ диаграммы состояния системы иттрий – водород при $P_{общ} \geq 10^5$ Па [1]

Литература

1. Левинский Ю.В. $P-T-x$ -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 2. М. : Металлургия, 1990. 400 с.
2. Lundin C. E., Blackledge J. P. // J. Electrochem. Soc. 1962. Vol. 109, № 9. P. 838–842.
3. Tanase M., Fisher P.W., Watson J.S. Isothermal equilibrium pressures of a Y–Nb alloy–H₂ system // J. Less-Common Metals. 1984. Vol. 99, № 1. P. 23–31.
4. Von Dialer K., Frank B. // Z. Naturforsch. 1960. № 1. P. 58 ; Yannopoulos L.N., Edwards R. K., Wahlbeck P.G. // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69, № 8. P. 2510–2515.
5. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.14. Система лантан – водород

В системе La – H существуют твердые растворы водорода в α -, β - и γ -модификациях металлического лантана и дигидрид этого элемента (условная формула LaH_2), имеющий ГЦК-решетку типа флюорита с параметром $a = 0,567 \div 0,560$ нм [1]:

$$a, \text{ нм} = 0,5775 - 0,0057 \cdot H/\text{La} (H/\text{La} = 1,8\text{--}3,0).$$

Растворимость водорода в различных модификациях лантана увеличивается в ряду $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$. В β -фазе она описывается уравнением:

$$\lg x_H [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 4,06 + 4170 / T \quad (300\text{--}750^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость водорода в β -фазе:

$$\lg x_{max} [\% (\text{ат.})] = -1260 / T + 2,4 \quad (300\text{--}750^\circ\text{C}).$$

Изотермы растворимости водорода в лантане при давлении 0,1–1000 Па и 0,5–3,0 МПа приведены на рис. 1.14.1 (а и б).

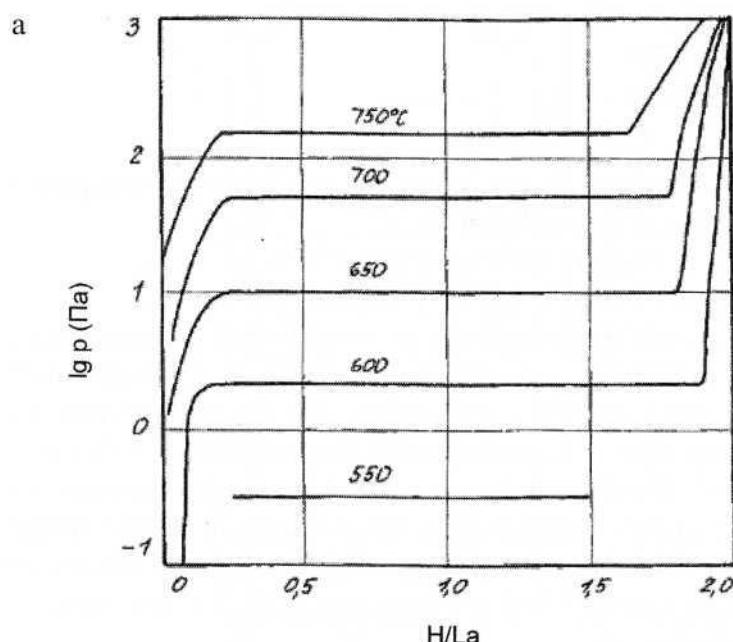


Рис. 1.14.1. Изотермы растворимости водорода в системе La–H в интервалах давлений, Па: а) $10^{-1}\text{--}10^3$ Па [2], б) $5\cdot10^5\text{--}3\cdot10^6$ Па [3]

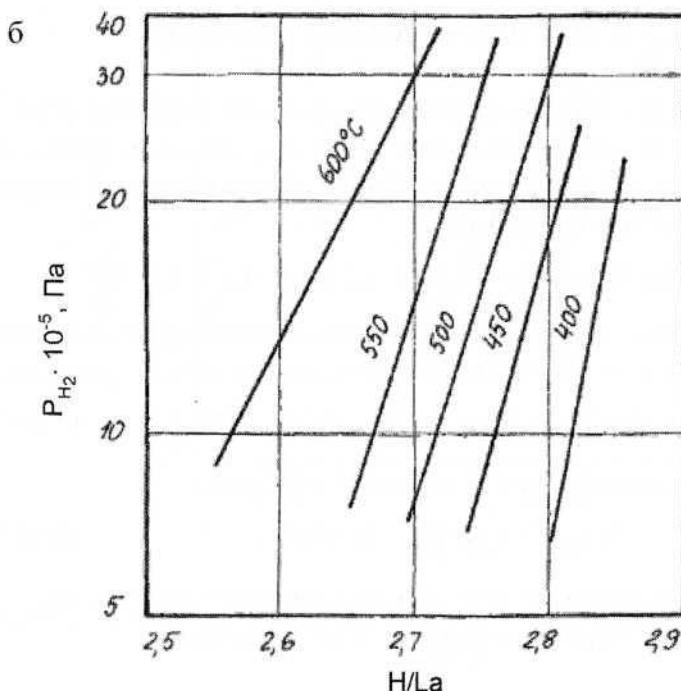


Рис. 1.14.1 (окончание)

Температурная зависимость равновесного давления водорода для состава LaH_2 описывается уравнением [2]:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -11\,200 / T + 13,32 \quad (550-750 \text{ }^{\circ}\text{C}),$$

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -11\,370 / T + 13,52 \quad (760-780 \text{ }^{\circ}\text{C}).$$

Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав представлена на рис. 1.14.2 [4, 5], а $p-T$ -диаграмма состояния – на рис. 1.14.3 [5, 6]. На последней диаграмме присутствуют две точки четырехфазных равновесий: 8 ($\beta\text{-La} \leftrightarrow \text{LaH}_2 \leftrightarrow \gamma\text{-La} \leftrightarrow \Gamma$) и 14 ($\gamma\text{-La} \leftrightarrow \text{LaH}_2 \leftrightarrow \text{Ж} \leftrightarrow \Gamma$). Изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния лантан – водород подробно описаны в справочнике [6].

На рис. 1.14.4 [5] представлена $p_{H_2}-T$ -диаграмма состояния системы лантан – водород, на которой обозначены области существования конденсированных фаз.

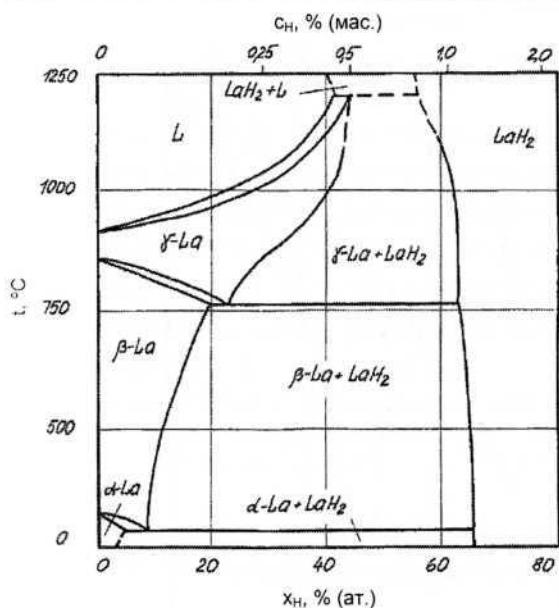


Рис. 1.14.2. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе лантан – водород

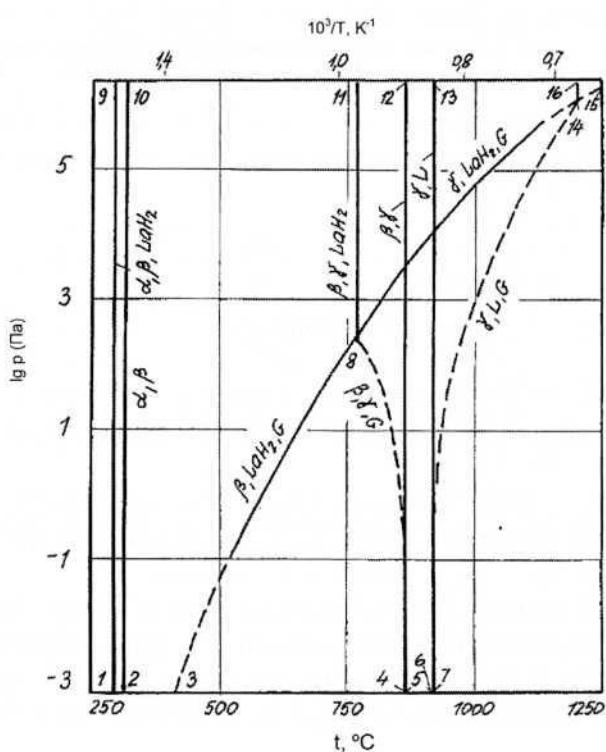


Рис. 1.14.3. P - T -диаграмма состояния системы лантан – водород [5, 6]

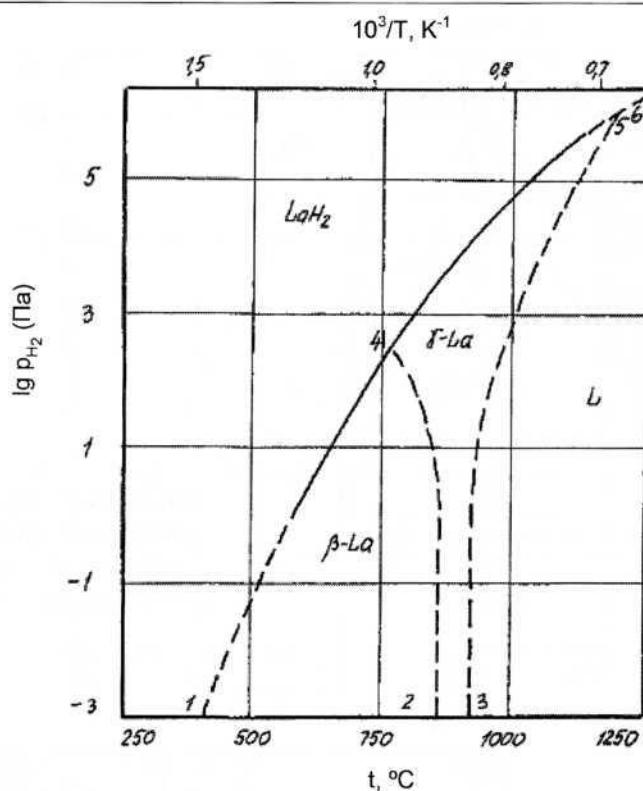


Рис. 1.14.4. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы лантан – водород при $P_{\text{общ}} \geq 10^6$ Па

Литература

1. Korst W.L., Warf J.C. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, № 10. P. 1719–1726.
2. Toguchi K., Tada M., Huang Y. C. // J. Less-Common Metals. 1982. Vol. 88, № 2. P. 469–478.
3. Hardcastle K. I., Warf J.C. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, № 10. P. 1728–1735.
4. Bischof R., Tellefsen M., Kaldus E. // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 110, № 1–2. P. 99–106.
5. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
6. Левинский Ю.В. P - T - x -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.

1.15. Система церий – водород

В системе Ce–H, кроме твердых растворов водорода в γ - и δ -церии, существует один гидрид, состав которого изменяется в зависимости от температуры и давления газа от $\text{CeH}_{1,8}$ до $\text{CeH}_{3,15}$ [1]. Этот гидрид имеет ГЦК-решетку типа флюорита с параметром а от 0,5581 нм до 0,5539 нм [2].

Изотермы растворимости водорода в церии при давлении до 0,1 МПа показаны на рис. 1.15.1, а в интервале давлений от 100 кПа до 5 МПа – на рис. 1.15.2 [1, 3, 4].

Уравнение Вант-Гоффа для диссоциации CeH_2 имеет вид [4]:

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -10\,734 / T + 12,948 \quad (820\text{--}1150^\circ\text{C}).$$

На рис. 1.15.3 представлена проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав, а на рис. 1.15.4 – p – T –

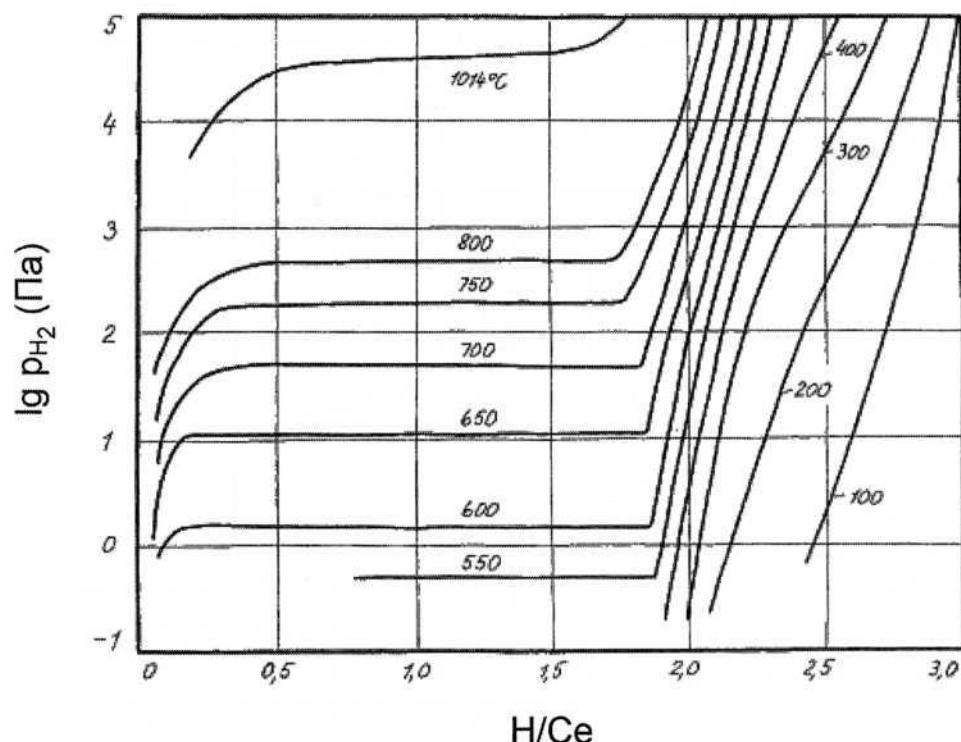


Рис. 1.15.1. Изотермы растворимости водорода в церии [1, 3]

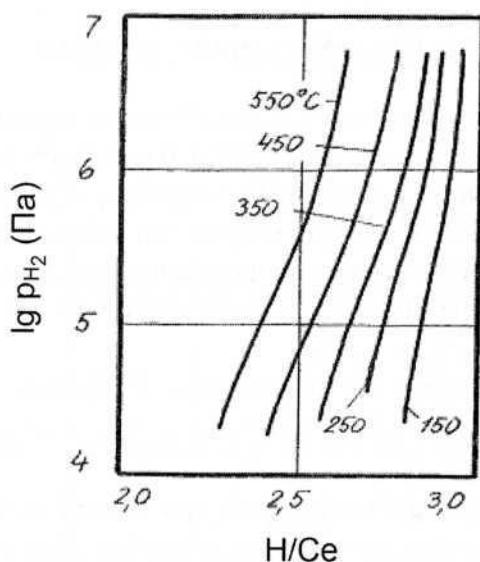


Рис. 1.15.2. Изотермы растворимости водорода в гидриде церия (10^4 – $5 \cdot 10^6$ Па) [1, 3]

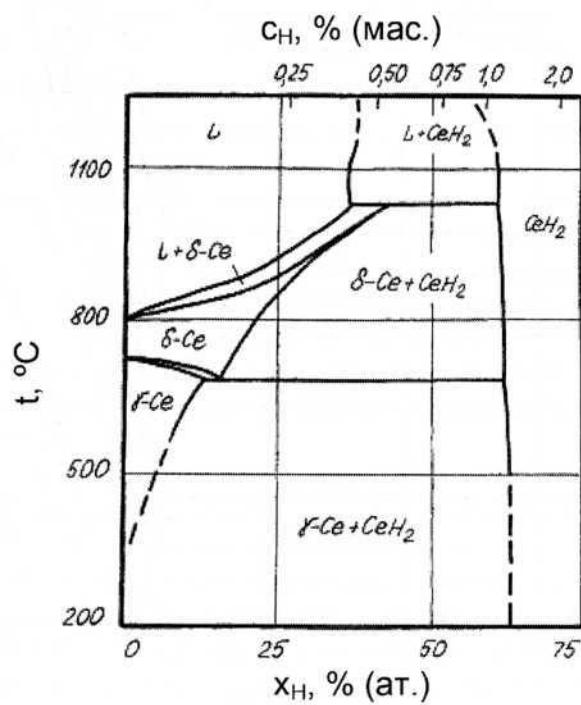


Рис. 1.15.3. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость T – x в системе церий – водород [1, 4]

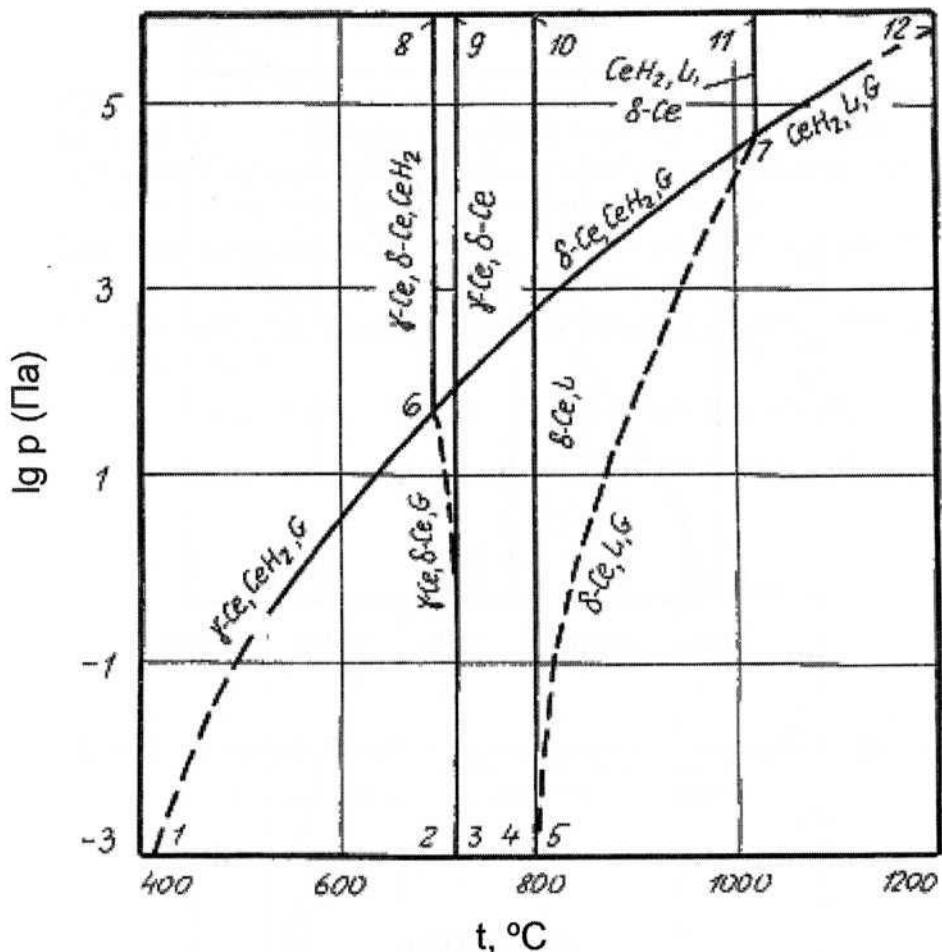
Рис. 1.15.4. $P-T$ -диаграмма состояния системы Ce – H [1, 4]

диаграмма состояния системы Ce – H, на поле которой присутствуют две точки четырехфазных равновесий: 6 ($\gamma\text{-Ce} \leftrightarrow \text{CeH}_2 \leftrightarrow \delta\text{-Ce} \leftrightarrow \text{Г}$) и 7 ($\delta\text{-Ce} \leftrightarrow \text{CeH}_2 \leftrightarrow \text{Ж} \leftrightarrow \text{Г}$).

Области равновесного существования конденсированных фаз показаны на $p_{H_2}-T$ -диаграмме состояния (рис. 1.15.5) [1, 4].

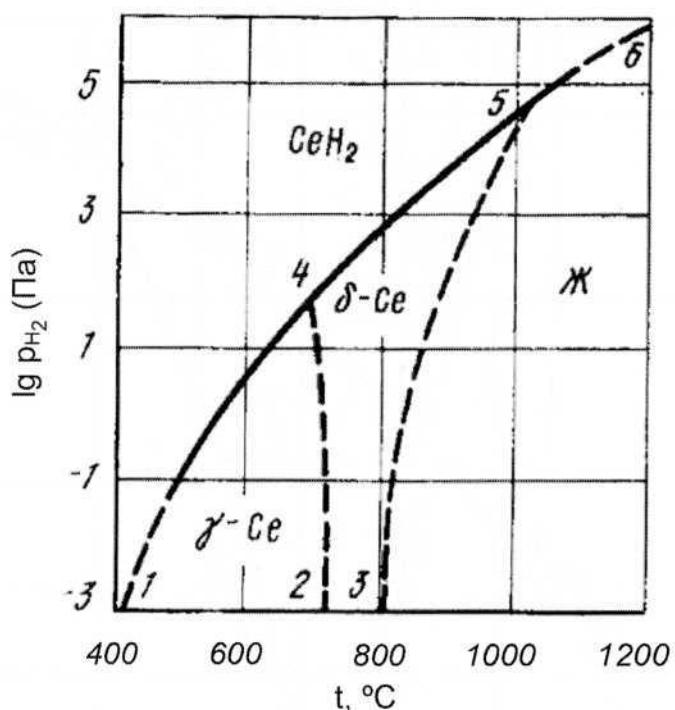


Рис. 1.15.5. P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы церий–водород при $P_{\text{общ}} \geq 10^6$ Па [1, 4].

Литература

- Левинский Ю.В. P – T - x -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.
- Антонова М.М., Морозова Р.А. Препартивная химия гидридов: Справочник. Киев : Наукова думка, 1976. 99 с.
- Ohki C., Tada M., Huang Y.C., Uchida Hi., Uchida Ha. // J. Less-Common Metals. 1984. Vol. 103, № 1. P. 103–110.
- Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.16. Система празеодим – водород

Празеодим образует с водородом один гидрид с областью гомогенности $\text{Pr} - \text{PrH}_2$. Этот гидрид имеет ГЦК-решетку типа флюорита, параметр которой в зависимости от состава колеблется в пределах $0,5517 \div 0,5484 \text{ нм}$ [1].

Изотермы растворимости водорода в системе $\text{Pr}-\text{H}$ при различных температурах показаны на рис. 1.16.1 (а, б и в) [2, 3].

Для равновесного давления в двухфазной области ($\text{Pr} - \text{PrH}_2$) справедливы уравнения:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -10\,446 / T + 12,35 \quad (600\text{--}800^\circ\text{C}) \quad [2],$$

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -10\,640 / T + 12,69 \quad (900\text{--}1150^\circ\text{C}) \quad [3].$$

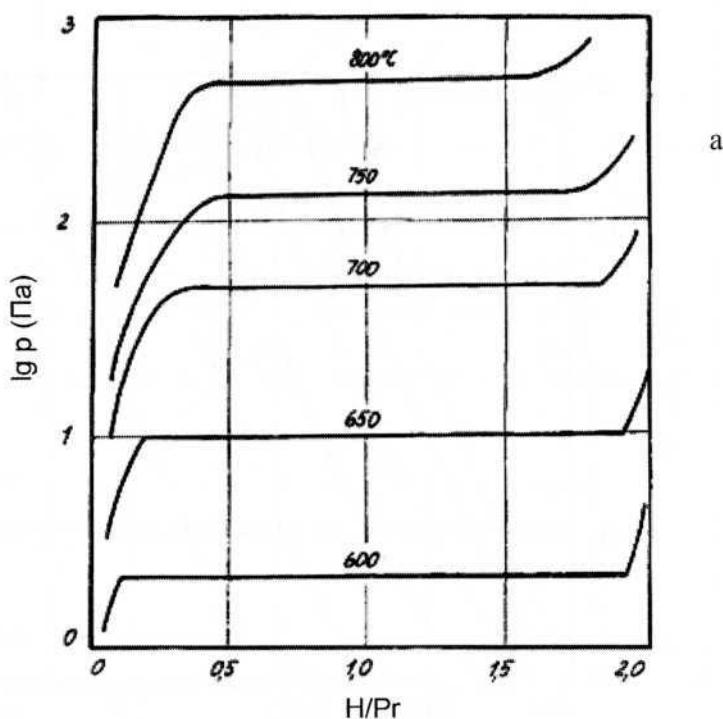
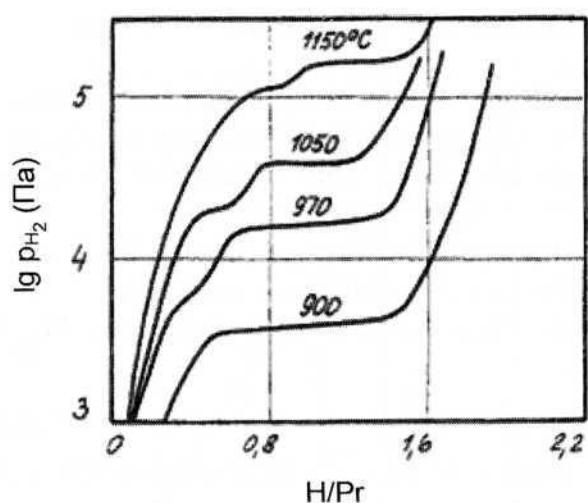


Рис. 1.16.1. Изотермы растворимости водорода в системе $\text{Pr}-\text{H}$ в области $\text{Pr}-\text{PrH}_2$ (а [2], б [3]) и $\text{PrH}_2-\text{PrH}_3$ (в – [2])

6



B

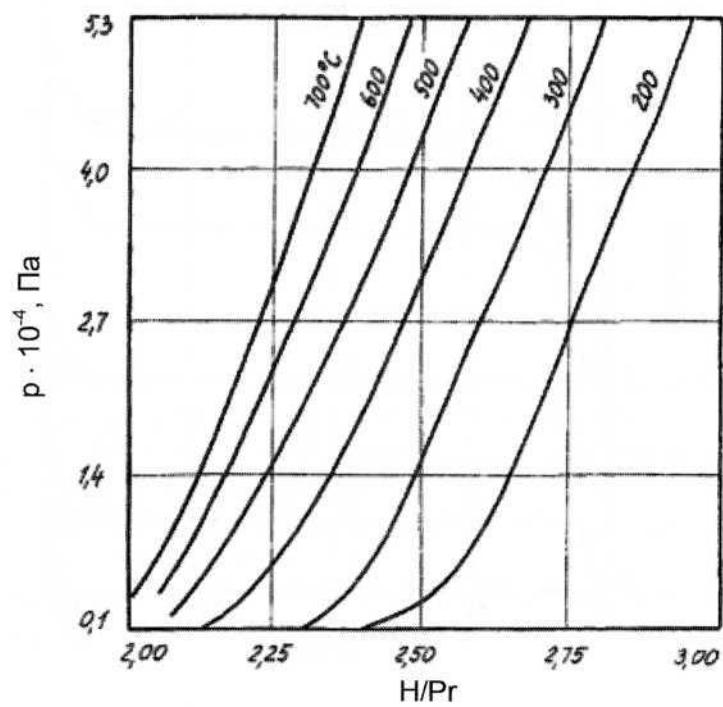


Рис. 1.16.1 (окончание)

Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе Pr–H показана на рис. 1.16.2 [4].

На p – T -диаграмме состояния системы Pr–H (рис. 1.16.3) наблюдаются две точки четырехфазных равновесий: 6 (α -Pr \leftrightarrow $\text{PrH}_2 \leftrightarrow \beta$ -Pr $\leftrightarrow \Gamma$) и 7 (β -Pr \leftrightarrow $\text{PrH}_2 \leftrightarrow \text{Ж} \leftrightarrow \Gamma$).

С изобарными и изотермическими сечениями диаграммы состояния системы празеодим – водород можно ознакомиться в справочнике [5].

Области существования конденсированных фаз обозначены на p_{H_2} – T -диаграмме состояния (рис. 1.16.4) [4, 5].

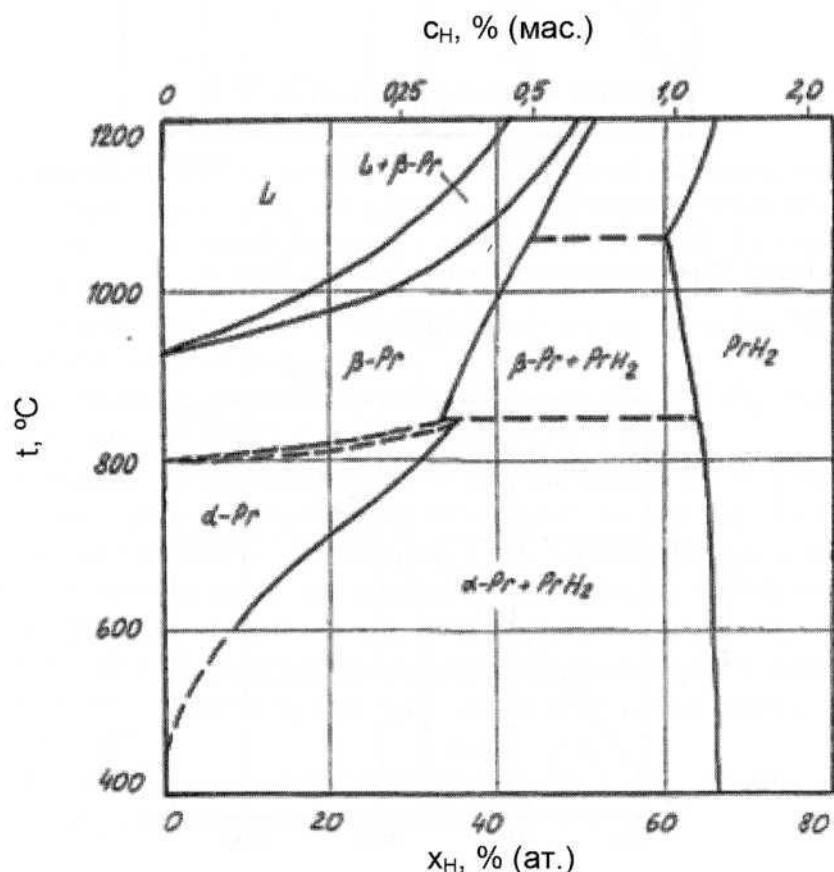


Рис. 1.16.2. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе празеодим – водород

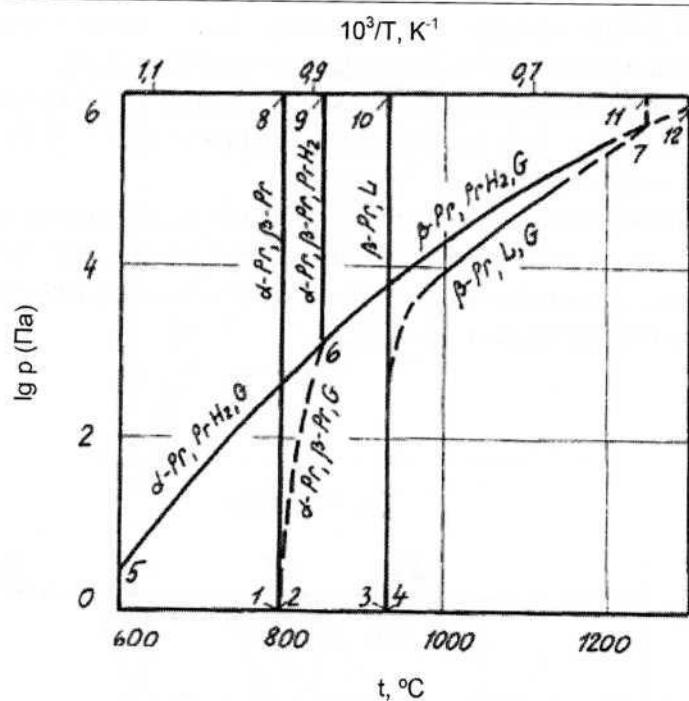


Рис. 1.16.3. $P-T$ -диаграмма состояния системы Pr–H [4, 5]

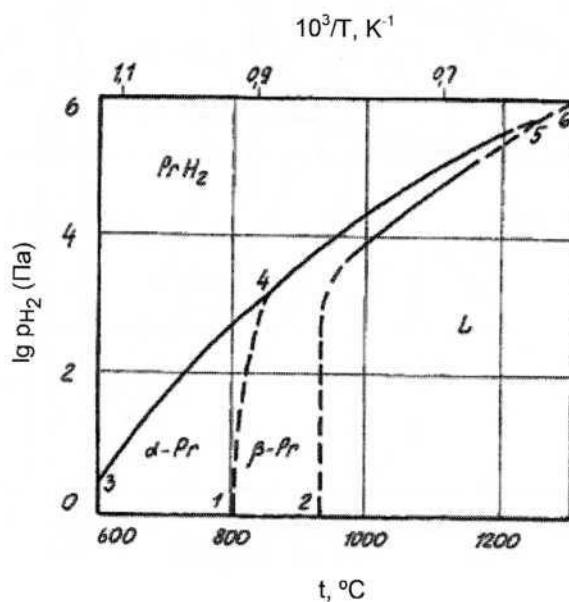


Рис. 1.16.4. $P_{\text{H}_2}-T$ -диаграмма состояния системы празеодим – водород при $P_{\text{общ}} \geq 10^6$ Па [4, 5]

Литература

1. Антонова М.М., Морозова Р.А. Препартивная химия гидридов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1976. 99 с.
2. Mulford R.N.R., Holley C.E. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. № 12. P. 1222–1228.
3. Bischof R., Tellefsen M., Kaldis E. P-T-x phase diagrams of the light lanthanide-hydrogen systems ($\text{Ln} \equiv \text{La} - \text{Nd}$) // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 110, № 1-2. P. 99–106.
4. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
5. Левинский Ю.В. *P-T-x*-диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.

1.17. Система неодим – водород

Водород образует с неодимом α - и β -твёрдые растворы, γ -гидрид с неизвестной структурой, существующий при температурах 680–880 °С и дигидрид с условной формулой NdH_2 (*cF12*, тип CaF_2) и параметром ГЦК решетки $a = 0,5470 \div 0,5419$ нм [1, 2].

Изотермы растворимости водорода при соотношении $\text{H/Nd} 0\text{--}2,0$ и $2,2\text{--}2,7$ показаны на рис. 1.17.1 и рис. 1.17.2.

Равновесное давление водорода при диссоциации NdH_2 равно:

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -11\,031 / T + 12,602 \quad (300\text{--}530 \text{ }^{\circ}\text{C}) \quad [4].$$

Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе Nd–H показана на рис. 1.17.3 [1], а *p-T*-диаграмма состояния – на рис. 1.17.4 [1]. На последней диаграмме существуют четыре точки четырехфазных равновесий: 7 ($\alpha\text{-Nd} \leftrightarrow \text{NdH}_2 \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \Gamma$); 5 ($\alpha\text{-Nd} \leftrightarrow \beta\text{-Nd} \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \Gamma$); 8 ($\gamma \leftrightarrow \text{NdH}_2 \leftrightarrow \beta\text{-Nd} \leftrightarrow \Gamma$); 9 ($\beta\text{-Nd} \leftrightarrow \text{NdH}_2 \leftrightarrow \text{Ж} \leftrightarrow \Gamma$). Изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния этой системы при разных давлениях и температурах подробно описаны в [1].

Области существования конденсированных фаз системы неодим – водород представлены на рис. 1.17.5 [1].

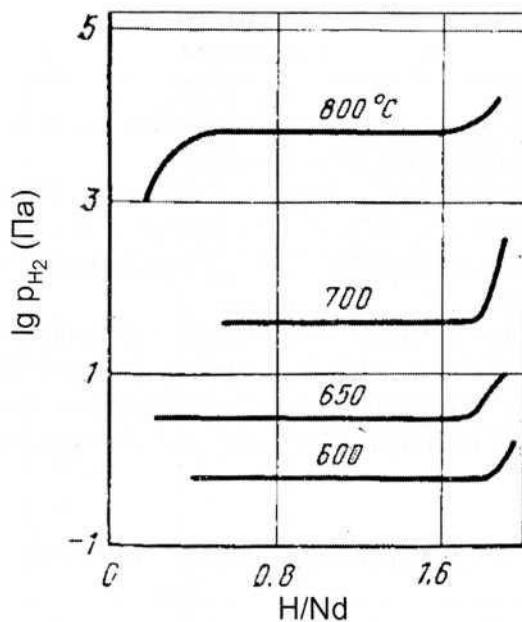


Рис. 1.17.1. Изотермы растворимости водорода в системе Nd—H в области Nd—NdH₂ [3]

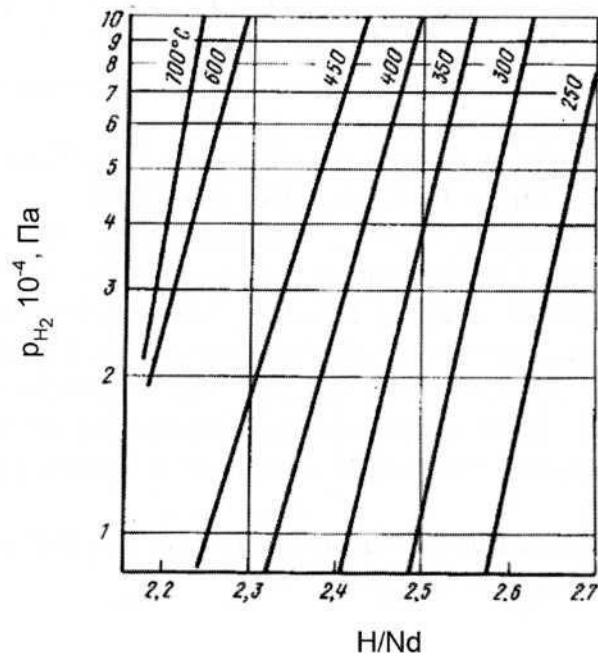


Рис. 1.17.2. Изотермы растворимости водорода в системе Nd—H в области NdH_{2.2}—NdH_{2.7} [4, 5]

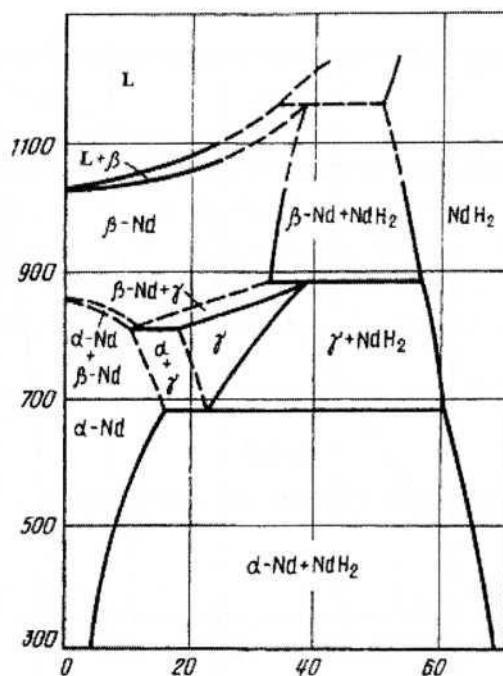


Рис. 1.17.3. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе неодим – водород [1]

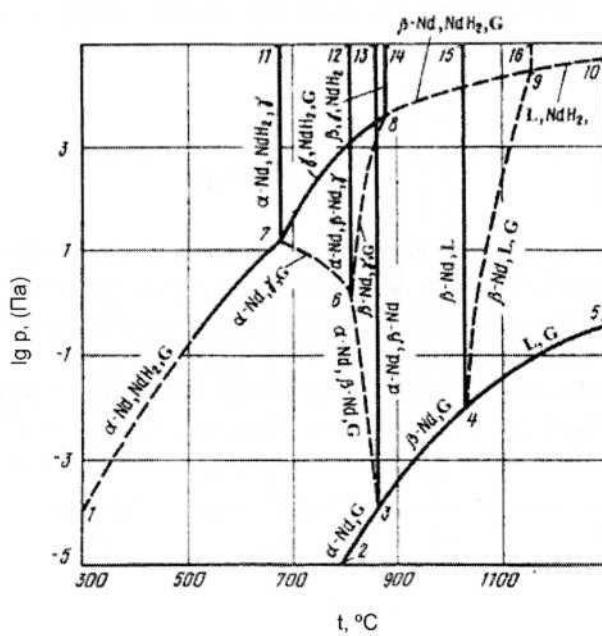


Рис. 1.17.4. P-T-диаграмма системы неодим – водород [1]

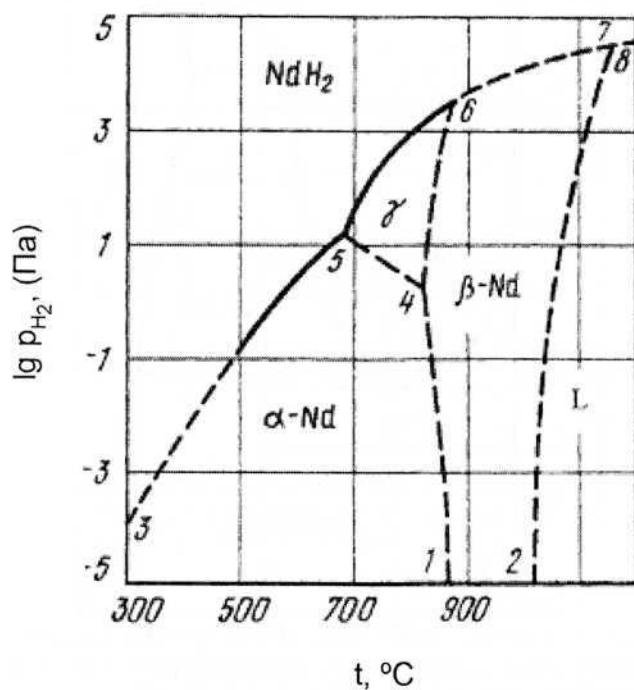


Рис. 1.17.5. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы неодим – водород при $P_{\text{общ}} > 10^5$ Па [1]

Литература

1. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
2. Антонова М.М., Морозова Р.А. Препартивная химия гидридов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1976. 99 с.
3. Mulford R.N.R., Holley C.E. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59, № 12. P. 1222–1228.
4. Korst W.L., Warf J.C. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5, № 10. P. 1719–1726.
5. Messer C.E., Park M.K. // J. Less Common Metals. 1972. Vol. 26, № 2. P. 235–246.

1.18. Система самарий – водород

Водород образует с самарием два гидрида. Решетка дигидрида (условная формула SmH_2) – ГЦК типа флюорита с параметром $a = 0,5374$ нм (в концентрационных пределах $\text{SmH}_{1,92-2,50}$ этот параметр изменяется от 0,5379 до 0,5352 нм). Тригидрид самария (условная формула SmH_3) имеет ГПУ-решетку, у которой $a = 0,3782$ нм, $c = 0,6779$ нм [1, 2].

Изотермы растворимости водорода в системе Sm–H показаны на рис. 1.18.1 [3].

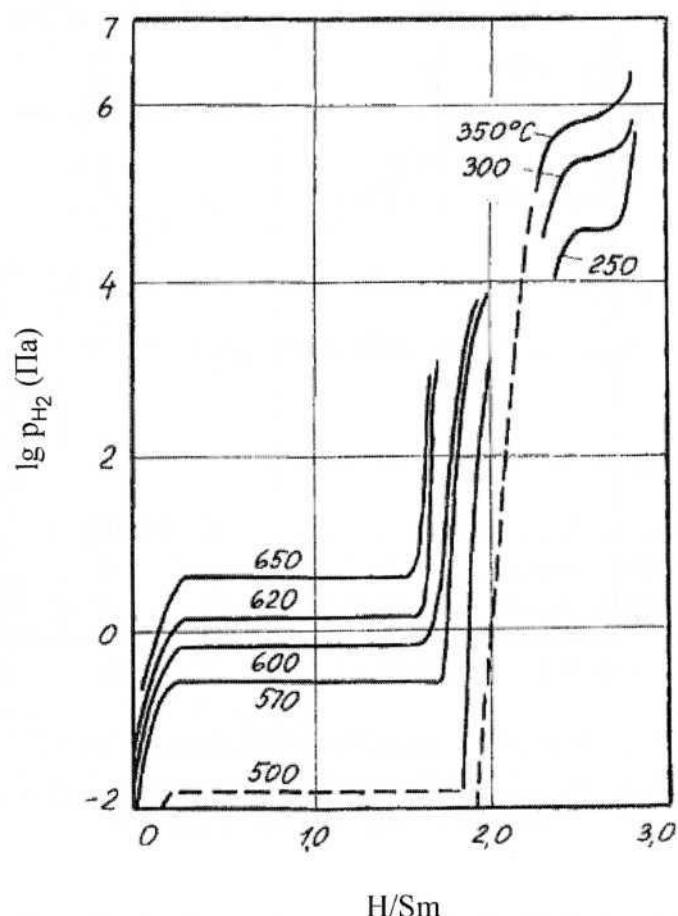


Рис. 1.18.1. Изотермы растворимости водорода в системе Sm–H [3]

Температурная зависимость равновесного давления водорода при диссоциации SmH_2 в интервале температур 500–650 °C описывается уравнением [3]:

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -10\,300 / T + 11,687.$$

Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав показана на рис. 1.18.2, а p - T -диаграмма состояния системы – на рис. 1.18.3 [1]. С изобарными и изотермическими сечениями этой диаграммы можно ознакомиться в справочнике [1].

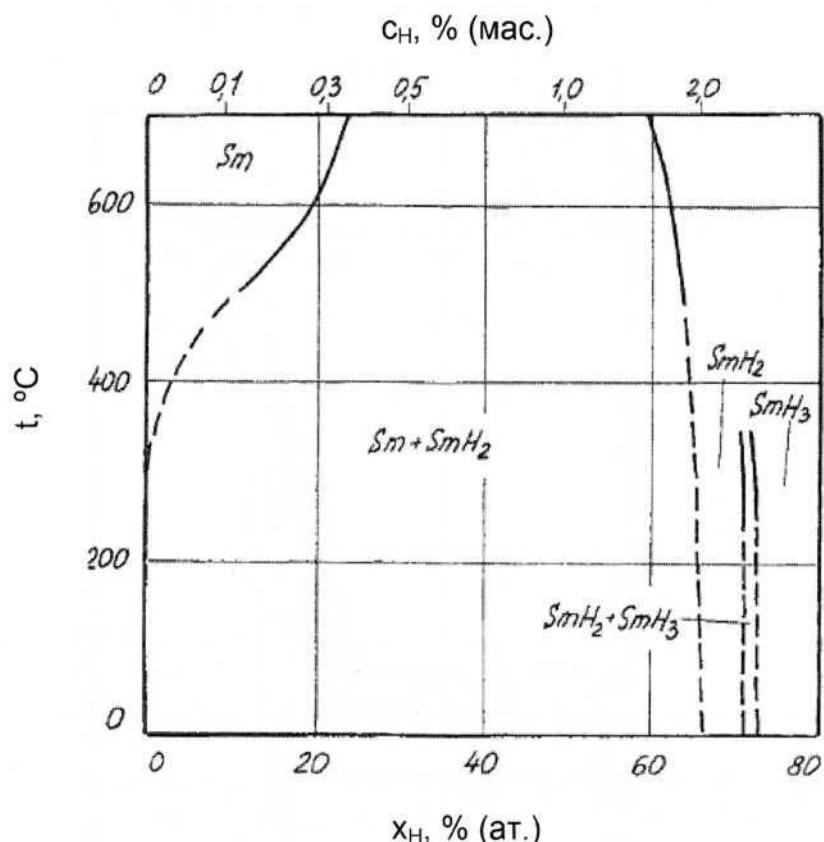


Рис. 1.18.2. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе самарий – водород [4]

Диаграмма, изложенная на рис. 1.18.3, при замене обозначенного по оси ординат общего давления на давление водорода может быть ин-

терпретирована как P_{H_2} -T-диаграмма состояния. Тогда выше кривой 3–4 будет расположена область существования SmH_3 ; между кривыми 3–4 и 1–2 область существования SmH_2 ; ниже кривой 1–2 – область твердого раствора водорода в самарии [1].

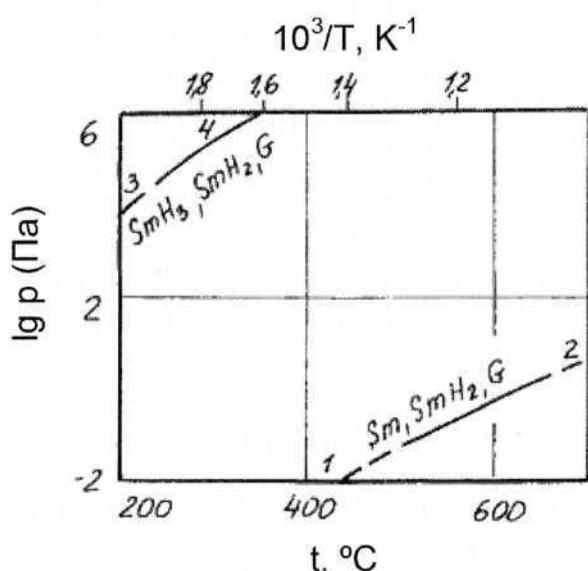


Рис. 1.18.3. P - T -диаграмма системы самарий – водород [4]

Литература

1. Левинский Ю.В. P - T - x -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 2. М.: Металлургия, 1990. 400 с.
2. Антонова М.М., Морозова Р.А. Препартивная химия гидридов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1976. 99 с.
3. Ohki C., Tada M., Huang Y.C., Uchida Hi., Uchida Ha. // J. Less-Common Metals. 1984. Vol. 103, № 1. P. 103–110.
4. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.19. Система европий – водород

Европий образует с водородом дигидрид (условная формула EuH_2), имеющий орторомбическую структуру типа PbCl_2 (таблица 1.19.1).

Таблица 1.19.1

Кристаллическая структура дигидрида европия

Состав	Структура	Тип структуры	Параметры решетки, нм			Источники
			a	b	c	
EuH_2	Орторомбическая	—	0,621	0,377	0,716	[1, 2]
$\text{EuH}_{1,90}$	Орторомбическая	PbCl_2	0,6254	0,3808	0,7221	[3, 4]
$\text{EuH}_2(\text{EuD}_2)$	Орторомбическая	PbCl_2	0,6239	0,3796	0,7196	[5, 6]

Литература

1. Антонова М.М., Морозова Р.А. Препартивная химия гидридов: справочник. Киев: Наукова думка, 1976. 99 с.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем : Справочник : В 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Т. 2. М. : Машиностроение, 1997. 1024 с.
3. Bischof R., Kaldis E., Wachter P. // J. Less-Common Metals. 1985. Vol. 111, № 1–2. P. 139–144.
4. PredelB. Ga-Gd – Hf-Zr. Book Series Landolt-Börnstein. Group IV Physical Chemistry Physical Chemistry. Vol. 5, sub-vol. 5f. Berlin : Heidelberg, Springer-Verlag. 1996. 381 p.
5. Kohlmann H., Yvon K. // J. Alloys Compounds. 2000. Vol. 299, № 1–2. P. L16–L20.
6. Predel B. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology : New Series. Group IV, Physical Chemistry. Vol. 12, sub-vol. C.Dy-Er ... Ir-Y : Suppl. to sub-vols IV/5B, IV/5C and IV/5D. Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 2013. 251 p.

1.20. Система гадолиний – водород

Дигидрид гадолиния (условная формула GdH_2), гомогенный в области $\text{GdH}_{1,8} - \text{GdH}_{2,3}$ (при комнатной температуре), имеет ГЦК-решетку типа флюорита с параметром = 0,5297 нм [1] ÷ 0,5303 нм [2]. У тригидрида (условная формула GdH_3) при комнатной температуре решетка ГПУ с параметрами $a_n = 0,646$ нм, с = 0,671 нм, при комнатной температуре гомогенен в интервале концентраций $\text{GdH}_{2,85} - \text{GdH}_{3,00}$ [2,3].

Предельная растворимость водорода в гадолинии составляет [4]:

Temperatura, °C	650	700	750	800
-----------------	-----	-----	-----	-----

Mольное отношение H/Gd	0,361	0,410	0,450	0,485
------------------------	-------	-------	-------	-------

Изотермы растворимости водорода в гадолинии показаны на рис. 1.20.1 (а, б) [5, 6].

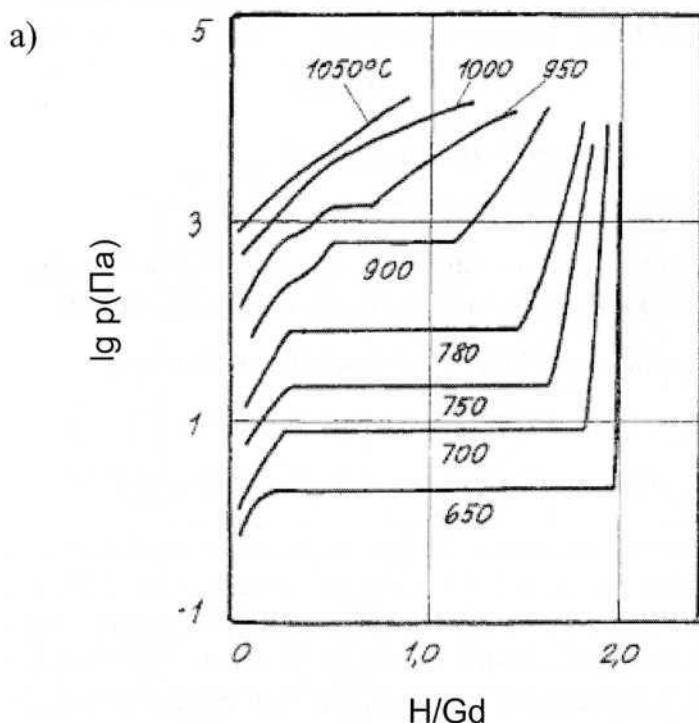


Рис. 1.20.1. Изотермы растворимости водорода в системе гадолиний – водород в диапазоне составов: а) $\text{Gd}-\text{GdH}_2$ [5]; б) $\text{GdH}_2-\text{GdH}_3$ [6]

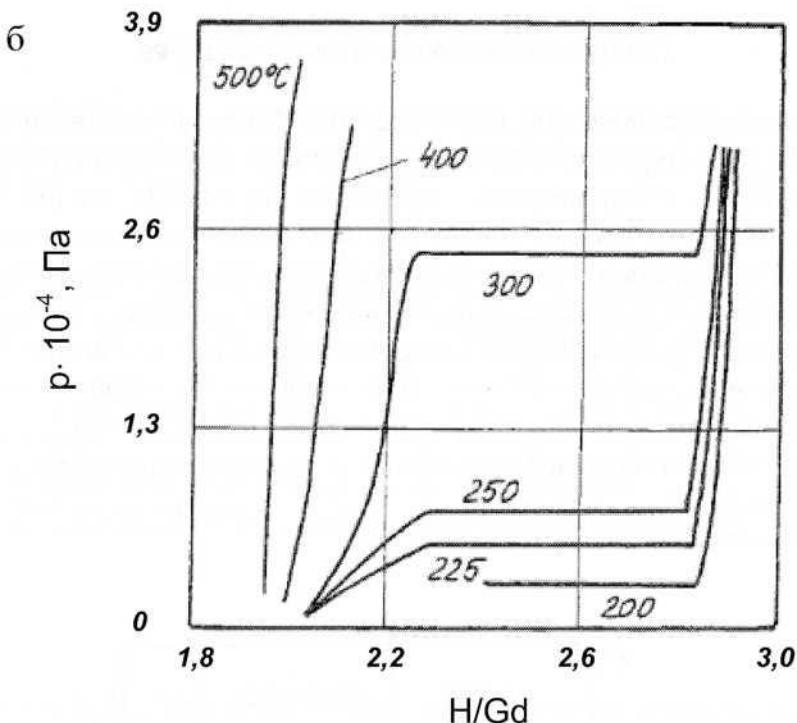


Рис. 1.20.1 (окончание)

Зависимость равновесного давления водорода от температуры при диссоциации дигидрида гадолиния описывается уравнениями:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -10 250 / T + 11,84 \quad (600\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}) [6],$$

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -9768 / T + 11,9 \quad (650\text{--}780 \text{ }^\circ\text{C}) [5],$$

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -10 179 / T + 11,4 \quad (780\text{--}950 \text{ }^\circ\text{C}) [5]$$

Проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе Gd–H представлена на рис. 1.20.2, а p – T -диаграмма состояния – на рис. 1.20.3 [7]. Здесь имеется одна точка четырехфазного равновесия, обозначенная цифрой 6 ($\alpha\text{-Gd} \leftrightarrow \text{GdH}_2 \leftrightarrow \gamma\text{-Gd} \leftrightarrow \Gamma$). С подробными изобарными и изотермическими сечениями этой диаграммы можно ознакомиться в справочниках [7, 8].

Области существования конденсированных фаз обозначены на p_{H_2} – T -диаграмме состояния системы Gd–H (рис. 1.20.4) [7, 8].

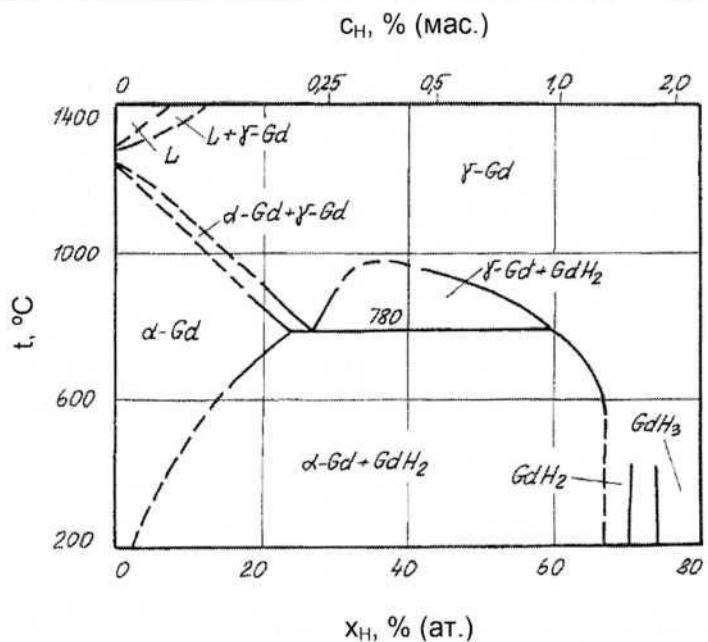


Рис. 1.20.2. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура–состав в системе гадолиний – водород [7]

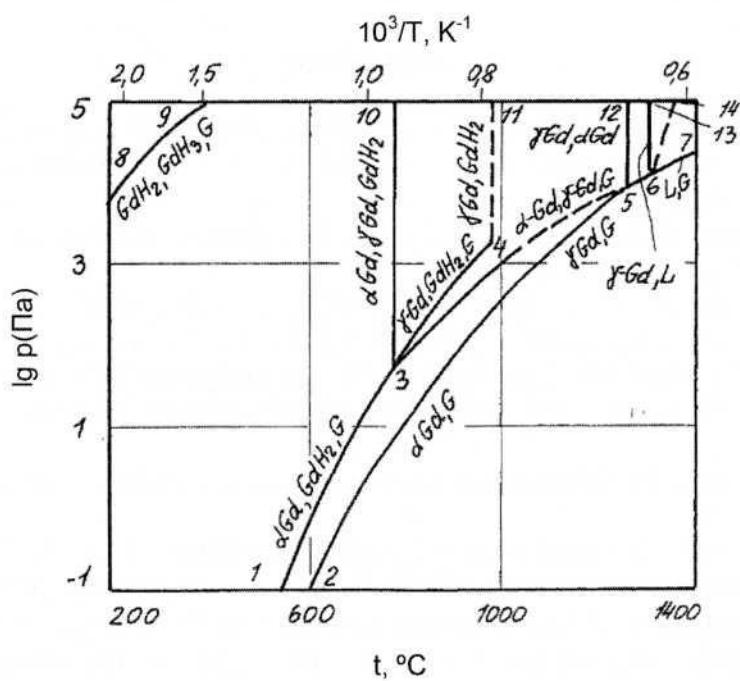


Рис. 1.20.3. P - T -диаграмма состояния системы гадолиний – водород [7]

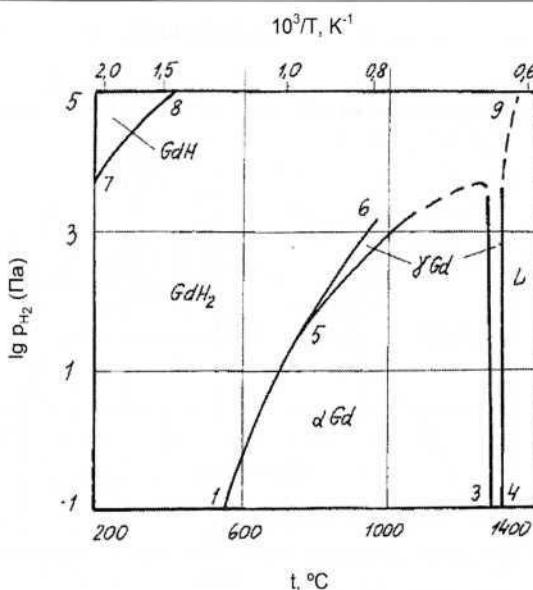


Рис. 1.20.4. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы гадолиний – водород при $P_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па [7]

Литература

1. B. Predel. Ga-Gd – Hf-Zr. Book Series Landolt-Börnstein. Group IV Physical Chemistry Physical Chemistry. Vol. 5, sub-vol. 5f. Berlin : Heidelberg, Springer-Verlag. 1996. 381 p.
2. Антонова М.М., Морозова Р.А. Препартивная химия гидридов : справочник. Киев : Наукова думка, 1976. 99 с.
3. Mansmann M., Wallace W.E. // J. de Physique. 1964. Vol. 25, 454–459.
4. Константы взаимодействия металлов с газами : Справ. изд. / Я.Д. Коган, Б.А. Колачев, Ю.В. Левинский и др. М. : Металлургия, 1987. 368 с.
5. ToguchiK., TadaM., HuangY.C. // J. Less-CommonMetals. 1982. Vol. 88. P. 469–478.
6. Sturdy G.E., Mulford R.N.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol. 78, № 6. P. 1083–1087.
7. Levinsky Y. Pressure-dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
8. Левинский Ю.В. P - T - x -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.

1.21. Система тербий – водород

Тербий образует соединения с водородом: дигидрид (условная формула TbH_2 , область гомогенности $TbH_{1,9}$ – $TbH_{2,3}$, ГЦК-решетка типа флюорита с параметром $a = 0,5246$ нм) и тригидрид (условная формула TbH_3 , решетка гексагональная, пространственная группа $\bar{P}3c1[\bar{P}\bar{3}c1]$, параметры $a_n = 0,6409$ нм, $c = 0,6658$ нм [1, 2, 3]).

Температурные зависимости равновесного давления водорода над его твердым раствором в тербии и в двухфазной области $Tb + TbH_2$ показаны на рис. 1.21.1. Для диссоциации TbH_2 справедливо уравнение:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -10\,930 / T + 12,30 \quad (600\text{--}900^\circ\text{C}) \quad [4].$$

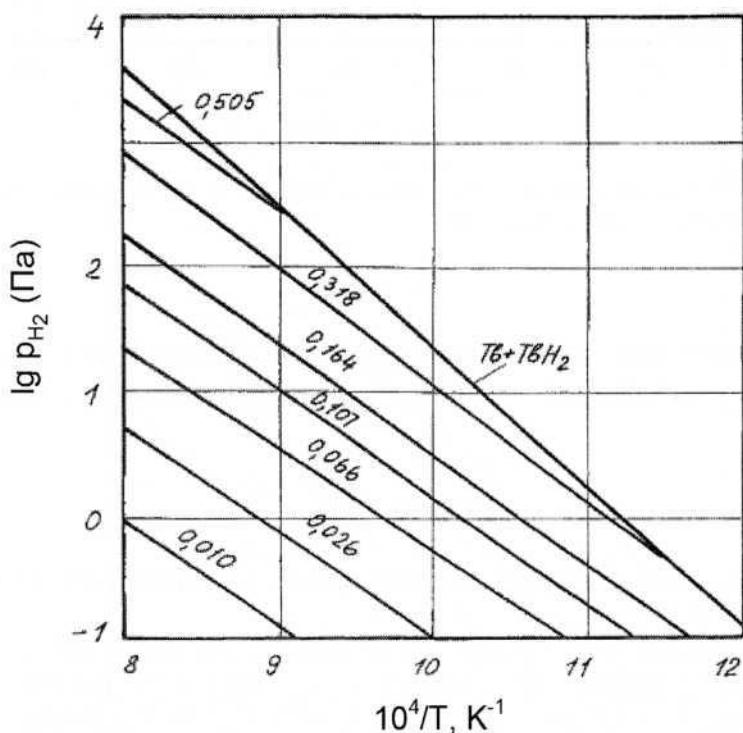


Рис. 1.21.1. Температурные зависимости равновесного давления водорода в однофазной и двухфазной областях системы $Tb-H$ (числа над линиями – значения x в формуле TbH_x) [4]

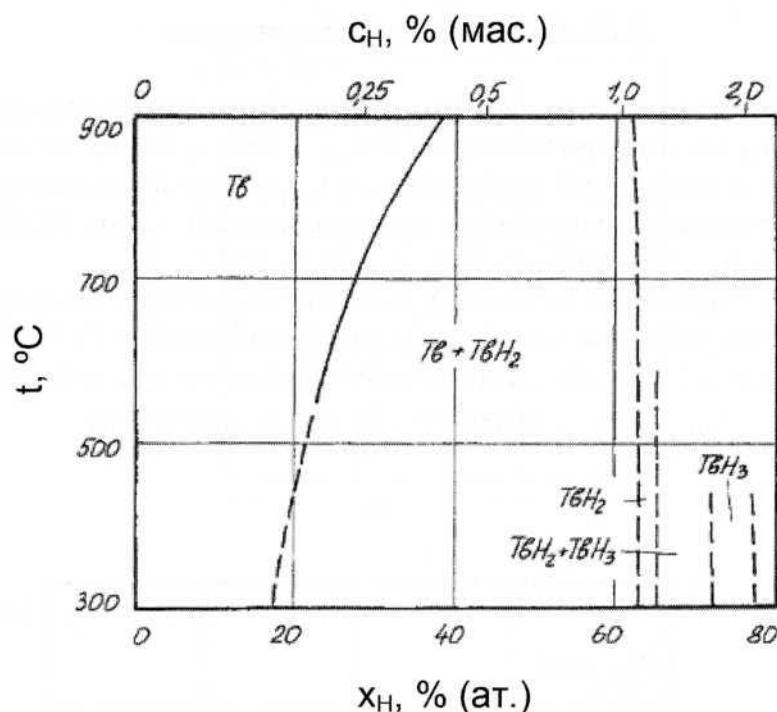


Рис. 1.21.2. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе тербий – водород [5]

Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе тербий – водород показана на рис. 1.21.2

Литература

1. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1975. 128 с.
2. Pebler A., Wallace W.E. // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66. № 1. P. 148–151.
3. Mansmann M., Wallace W.E. // *J. de Physique*. 1964. Vol. 25, 454–459.
4. McQuillan A.D. // *J. Less Common Metals*. 1976. Vol. 49. P. 431–438.
5. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.22. Система диспрозий – водород

Диспрозий образует с водородом два соединения. Диgidрид (условная формула DyH_2) имеет ГЦК-решетку типа флюорита с параметром $a = 0,5201$ нм. У тригидрида (условная формула DyH_3) ГПУ-решетка с параметрами: $a_n = 0,6359$ нм, $c = 0,6615$ нм [2,3].

Температурная зависимость равновесного давления водорода в области его твердого раствора в диспрозии показана на рис. 1.22.1[4], а изотермы растворимости водорода в диспрозии для интервала концентраций Dy – DyH_2 на рис. 1.22.2 [3], где штриховыми линиями ограничены области существования двух фаз.

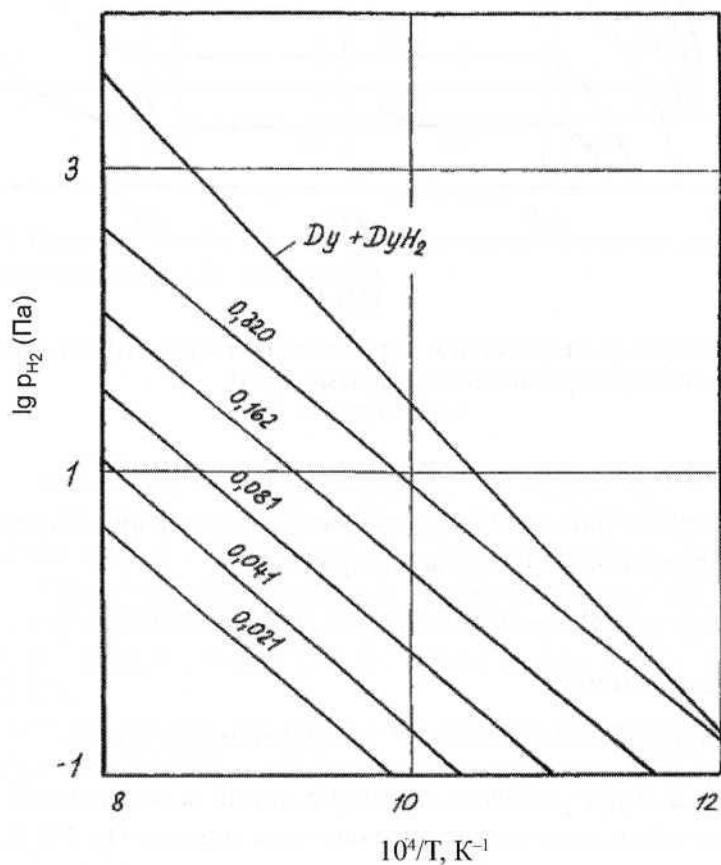


Рис. 1.22.1. Равновесное давление водорода над его твердым раствором в диспрозии (числа над прямыми – значения x в формуле DyH_x) [4]

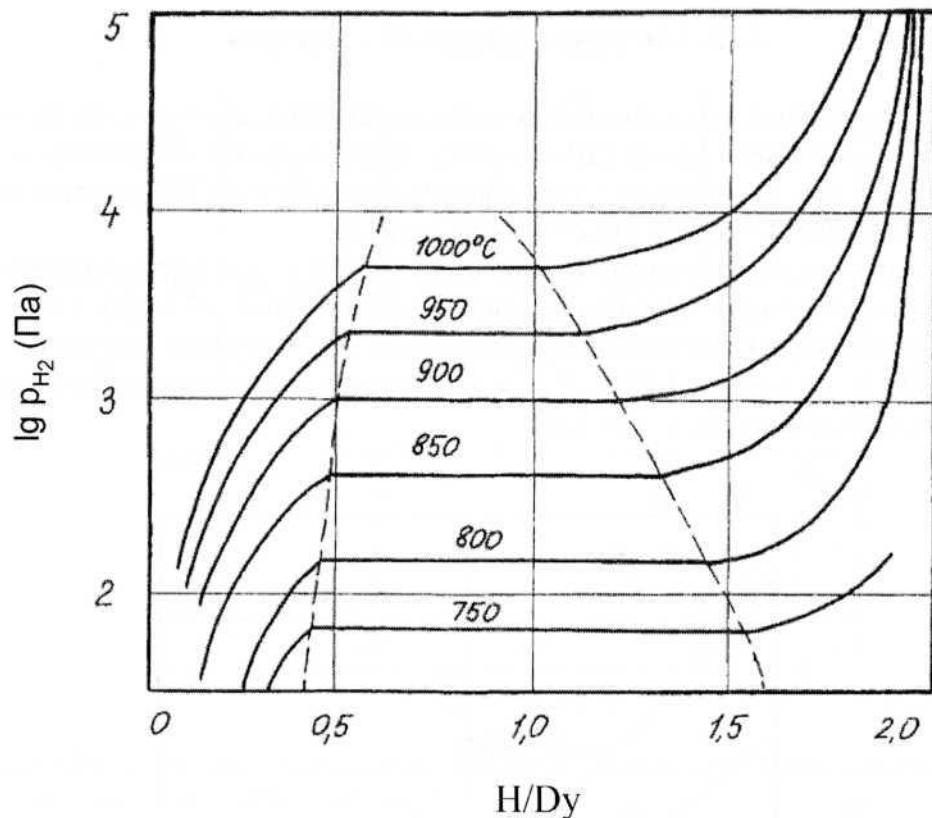


Рис. 1.22.2. Изотермы растворимости водорода в диспрозии [3]. Штриховыми линиями обозначены границы двухфазной области системы Dy–H₂

Температурная зависимость равновесного давления водорода для процесса образования дигидрида диспрозия:

$$\lg p_{H_2} \text{ (Па)} = -10\,930 / T + 12,38 \quad (650\text{--}950 \text{ }^{\circ}\text{C}) \text{ [4]}$$

а для его диссоциации:

$$\lg p_{H_2} \text{ (Па)} = -12\,475 / T + 12,8 \quad (560\text{--}980 \text{ }^{\circ}\text{C}) \text{ [5].}$$

На рис. 1.22.3 представлена проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе Dy–H [3].

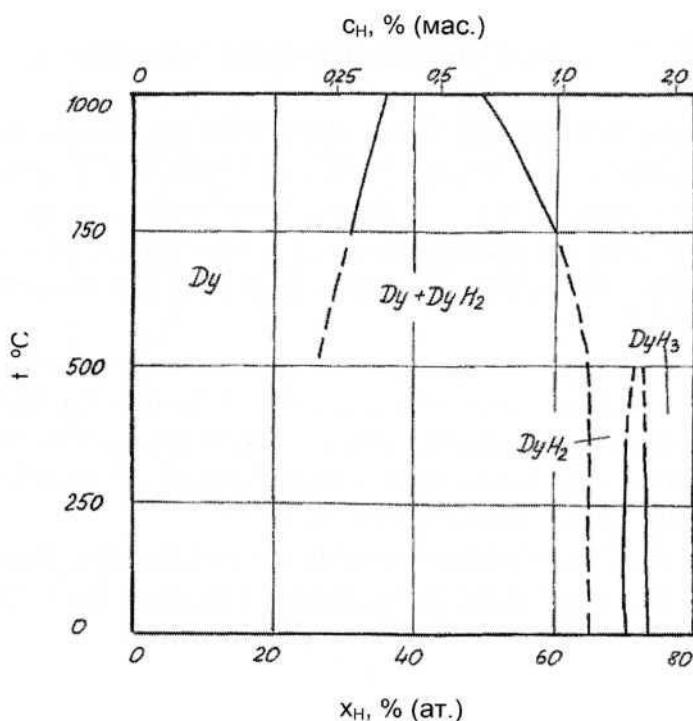


Рис. 1.22.3. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе диспрозий – водород [6]

Литература

1. PeblerA., WallaceW.E. // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66, № 1. P. 148–151.
2. Mansmann M., Wallace W.E. // *J. de Physique*. 1964. Vol. 25. 454–459.
3. Левинский Ю.В. Р – Т-х-диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.
4. McQuillanA.D. // *J. LessCommonMetals*. 1976. Vol. 49. P. 431–438.
5. Toguchi K., Tada M., Huang Y. C. // *J. Less-Common Metals*. 1982. Vol. 88. P. 469–478.
6. LevinskyY. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.23. Система гольмий – водород

В системе гольмий – водород образуются два химических соединения. Дигидрид (условная формула HoH_2) обладает ГЦК-решеткой типа флюорита с параметром $a = 0,5165$ нм. Структура тригидрида (условная формула HoH_3) – ГПУ с параметрами: $a_n = 0,6308$ нм, $c = 0,6560$ нм [1, 2].

Изотермы растворимости водорода в гольмии показаны на рис. 1.23.1 (а, б) [3].

Поведение твердых растворов водорода в гольмии подчиняется закону Сивертса. Константы температурной зависимости давления водорода, находящегося в равновесии с твердыми растворами, и параметры уравнения Вант-Гоффа для двухфазных областей системы ($\text{Ho} + \text{HoH}_2$ и $\text{HoH}_2 + \text{HoH}_3$) представлены в таблица 1.23.1.

На рис. 1.23.2 изображена проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав, а на рис. 1.23.3 – участок $P-T$ -диаграммы состояния системы $\text{Ho}-\text{H}$ [4, 5].

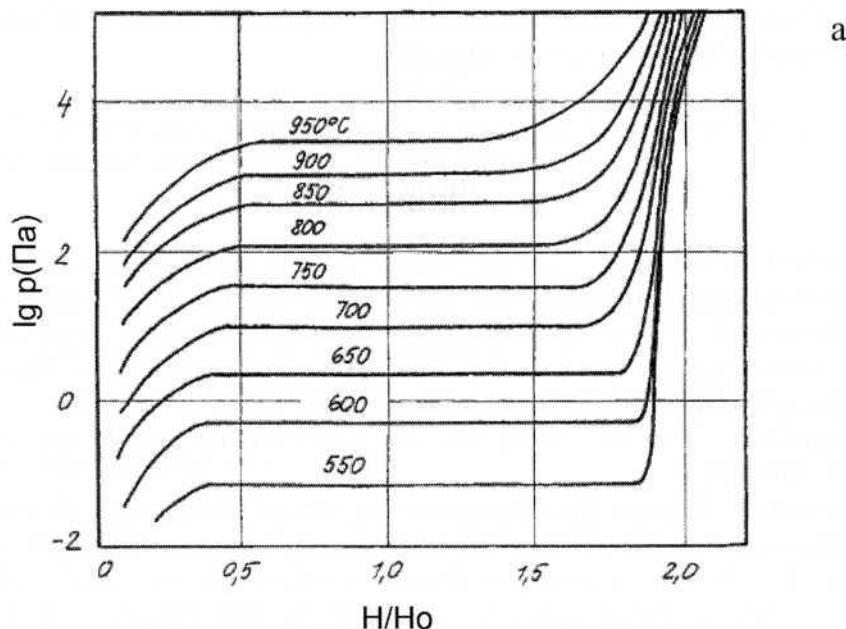
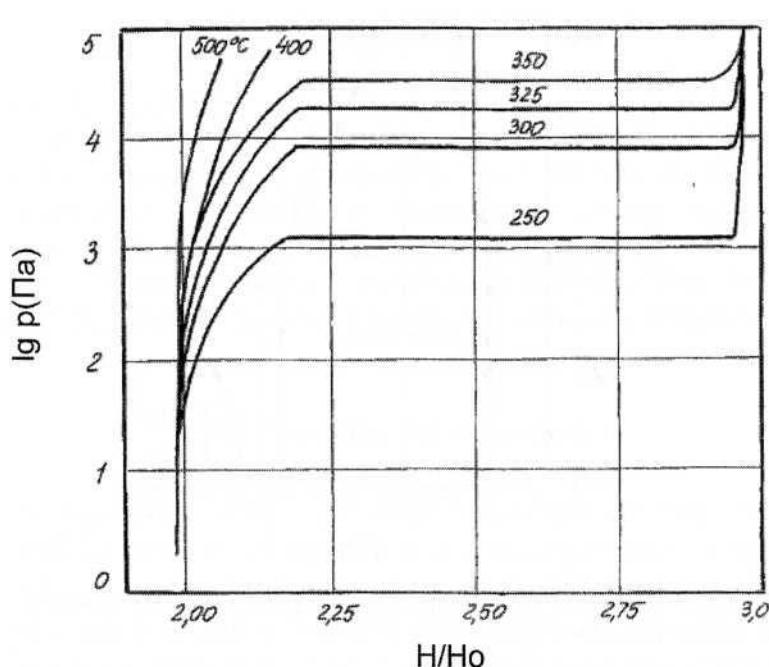


Рис. 1.23.1. Изотермы растворимости водорода для системы $\text{Ho}-\text{H}$ в областях $\text{Ho}-\text{HoH}_2$ (а) и $\text{HoH}_2-\text{HoH}_3$ (б) [3]



6

Рис. 1.23.1 (окончание)

Таблица 1.23.1

Константы уравнений $\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -A/T + B$ для температурных зависимостей равновесного давления в системе гольмий – водорода

Области системы	Состав	A	B
Однофазная HoH _x	HoH _{0,1}	8840 ± 240	$8,77 \pm 0,24$
	HoH _{0,2}	9430 ± 150	$9,84 \pm 0,15$
	HoH _{0,3}	9830 ± 80	$10,64 \pm 0,08$
	HoH _{0,4}	$10\ 330 \pm 120$	$11,43 \pm 0,12$
Двухфазные	Ho + HoH ₂	$11\ 520 \pm 50$	$12,78 \pm 0,05$
	HoH ₂ + HoH ₃	4080 ± 50	$11,24 \pm 0,09$

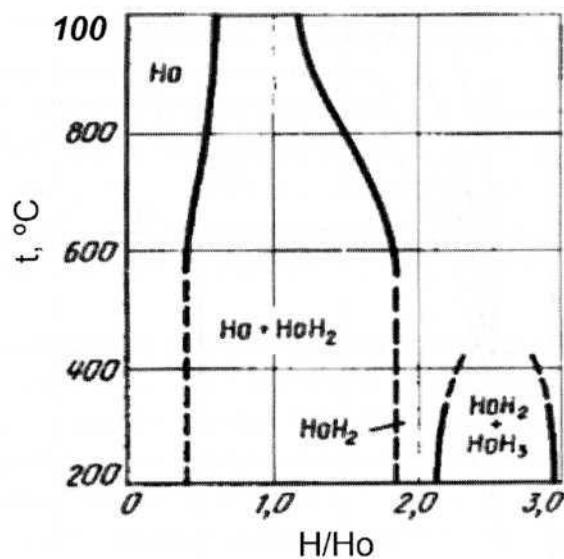


Рис. 1.23.2. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе гольмий – водород [4]

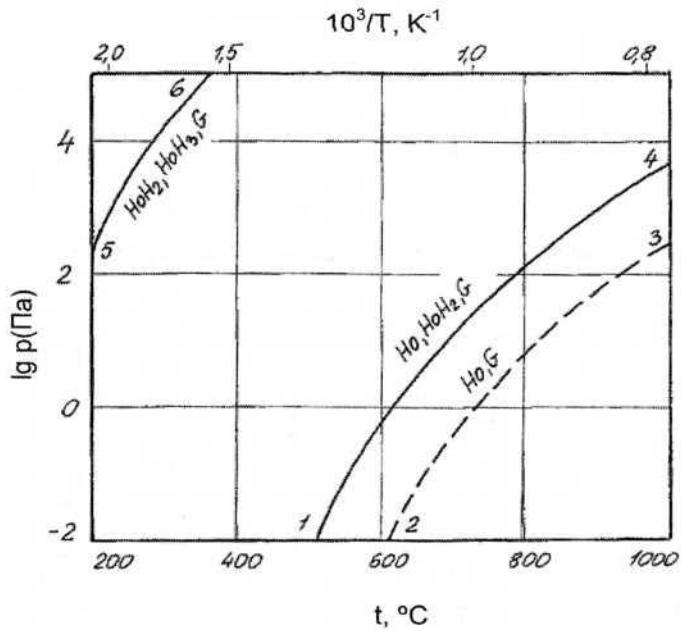


Рис. 1.23.3. $P-T$ -диаграмма состояния системы гольмий – водород [5]

Литература

1. Pebler A., Wallace W.E. // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66. № 1. P. 148–151.
2. Mansmann M., Wallace W.E. // *J. de Physique*. 1964. Vol. 25. 454–459.
3. Perkins F.C., Lundin C.E. // *J. Electrochem. Soc.* 1968. Vol. 115, № 1. P. 21–24.
4. Левинский Ю.В. *P-T-x*-диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.
5. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.24. Система эрбий–водород

Эрбий образует с водородом два соединения: дигидрид (условная формула ErH_2), имеющий ГЦК-структуру типа флюорита с параметром $a = 0,5123 \text{ нм}$, и тригидрид (условная формула ErH_3), обладающий ГПУ-решеткой с параметрами $a_n = 0,6272 \text{ нм}$; $c = 0,6526 \text{ нм}$ [1, 2].

Предельная растворимость водорода в эрбии для интервала температур 600–950 °C составляет:

Температура, °C	600	650	700	750	850	950
Максимальное мольное отношение $(\text{H}/\text{Er})_{\max}$	0,44	0,45	0,46	0,48	0,50	0,52

Коэффициенты уравнений $\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -A / T + B$ для температурных зависимостей давления водорода, находящегося в равновесии с твердыми растворами, и параметры уравнения Вант-Гоффа для двухфазных областей системы Er–Н представлены в таблица 1.24.1 [3].

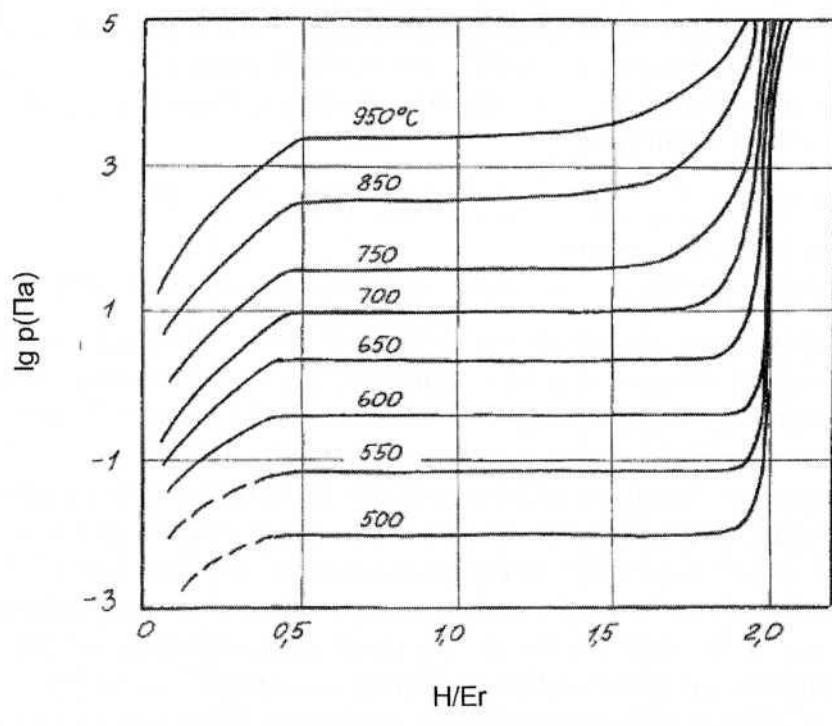
Изотермы растворимости водорода для системы Er–Н показаны на рис. 1.24.1 (а, б) [3], проекция линий максимальной растворимости – на рис. 1.24.2 [4], *P-T*-диаграмма состояния системы – на рис. 1.24.3 [4]. На последнем рисунке точка 3 соответствует положению четырехфазного равновесия $\alpha\text{-Er} \leftrightarrow \text{ErH}_2 \leftrightarrow \gamma\text{-Er} \leftrightarrow \Gamma$. Области существования отдельных конденсированных фаз системы Er–Н показаны на рис. 1.24.4 [4].

С изобарными и изотермическими сечениями диаграммы состояния системы эрбий – водород при разных давлениях и температурах можно ознакомиться в справочнике [4].

Таблица 1.24.1

Значения коэффициентов уравнений $\lg p_{H_2}$ (Па) = -A/T + B для системы Er-H [3]

Состав	A	B	Состав	A	B
ErH _{0,1}	9670 ± 130	9,50 ± 0,10	ErH _{0,35}	10 680 ± 70	11,55 ± 0,07
ErH _{0,15}	9730 ± 80	9,73 ± 0,08	ErH _{0,40}	10 630 ± 140	11,65 ± 0,10
ErH _{0,2}	9970 ± 80	10,22 ± 0,08	Er + ErH ₂	11 500 ± 70	12,66 ± 0,07
ErH _{0,25}	10 210 ± 80	10,69 ± 0,08	ErH ₂ + ErH ₃	4320 ± 50	11,58 ± 0,09
ErH _{0,30}	10 450 ± 70	11,14 ± 0,07	—	—	—



а

Рис. 1.24.1. Изотермы растворимости водорода в эрбии: (а) – Er-ErH₂, (б) – ErH₂-ErH₃

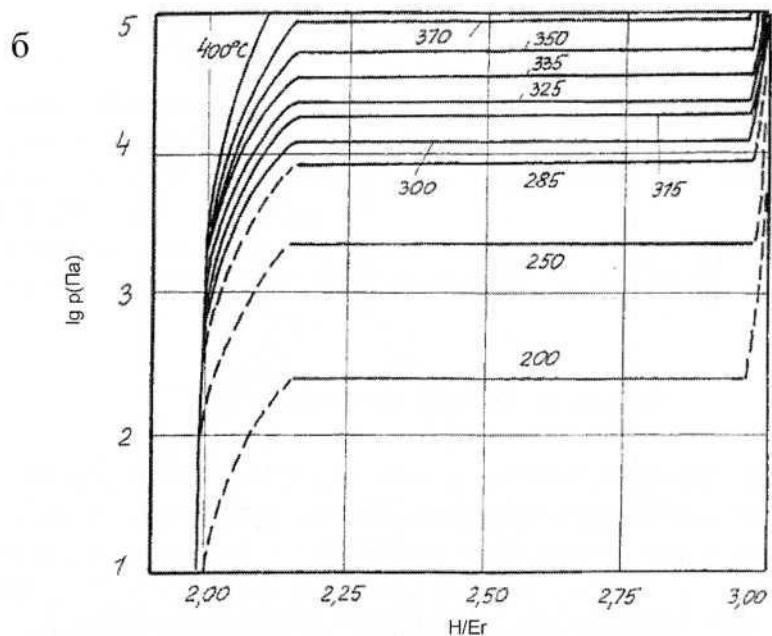


Рис. 1.24.1 (окончание)

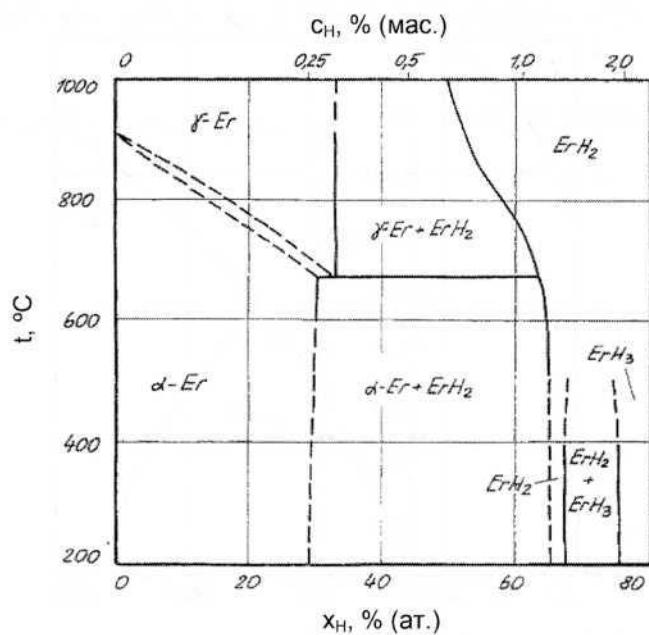
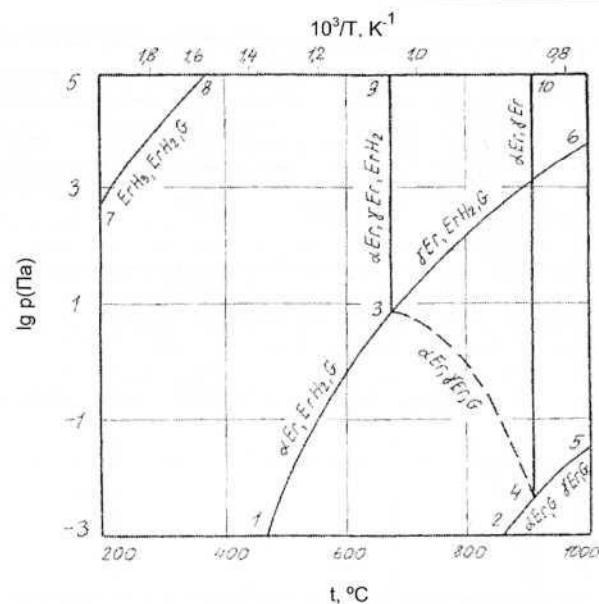
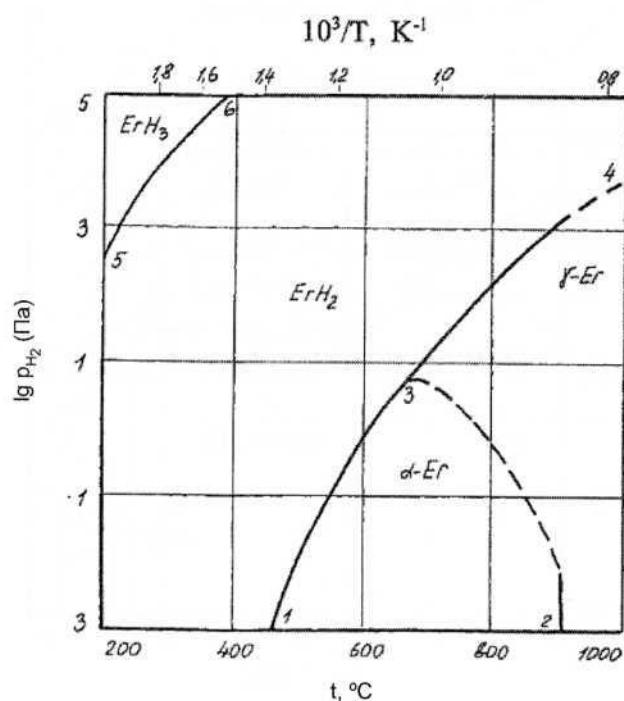


Рис. 1.24.2. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе эрбий – водород [4]

Рис. 1.24.3. $P-T$ -диаграмма системы эрбий – водород [4]Рис. 1.24.4. P_{H_2} -T-diаграмма состояния системы эрбий – водород при $P_{\text{общ}} \geq 10^5 \text{ Па}$ [4]

Литература

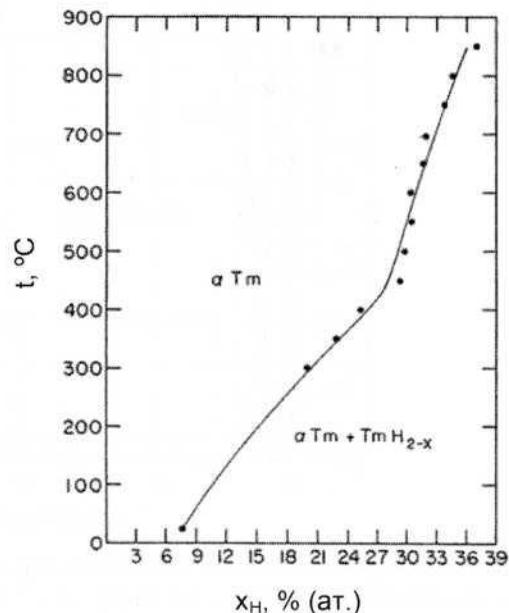
1. Pebler A., Wallace W.E. // *J. Phys. Chem.* 1962. Vol. 66, № 1. P. 148–151.
2. Mansmann M., Wallace W.E. // *J. de Physique*. 1964. Vol. 25. 454–459.
3. Lundin C.E. The erbium-hydrogen system // *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1968. Vol. 242. P. 903–907.
4. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.25. Система тулий – водород

Тулий образует с водородом ди- и тригидрид. Первый (условная формула TmH_2) характеризуется ОЦК-структурой (пространственная группа Fmm) с параметром $a = 0,5090$ нм и областью гомогенности $TmH_{1,94} - TmH_{2,02}$. Второй (условная формула TmH_3) обладает гексагональной решеткой (пространственная группа $P6_3/mmc$) с параметрами $a_0 = 0,3599$ нм, $c = 0,6489$ нм [1].

Предельная растворимость водорода в α -Тм показана на рис. 1.25.1 [2]. Изотермы десорбции в интервалах температур 300–400 °C и кон-

Рис. 1.25.1. Растворимость водорода в тулии [2]



центраций $1,8 < H/Tm < 3,0$ изображены на рис. 1.25.2 [3]. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав построена на рис. 1.25.3 [4]. Изобарные (при давлении 10^4 Па) и изотермические (при температуре 350 °C) сечения диаграммы состояния представлены на рис. 1.25.4 (а, б) [4].

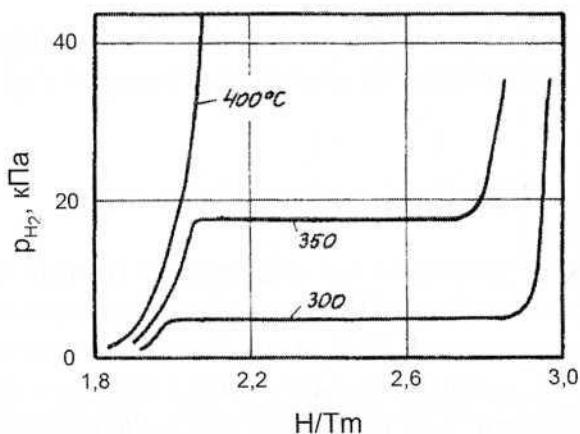


Рис. 1.25.2. Изотермы растворимости водорода в системе Тм–Н. Десорбция при температурах 300–400 °C [3]

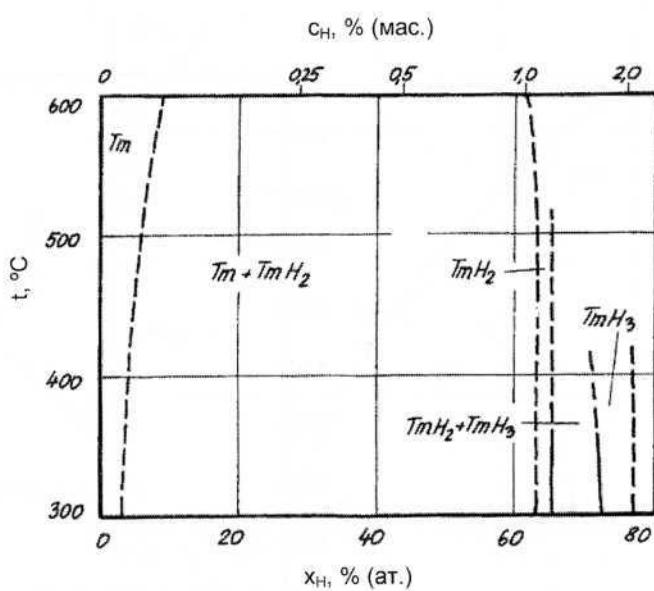


Рис. 1.25.3. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе титан – водород [3]

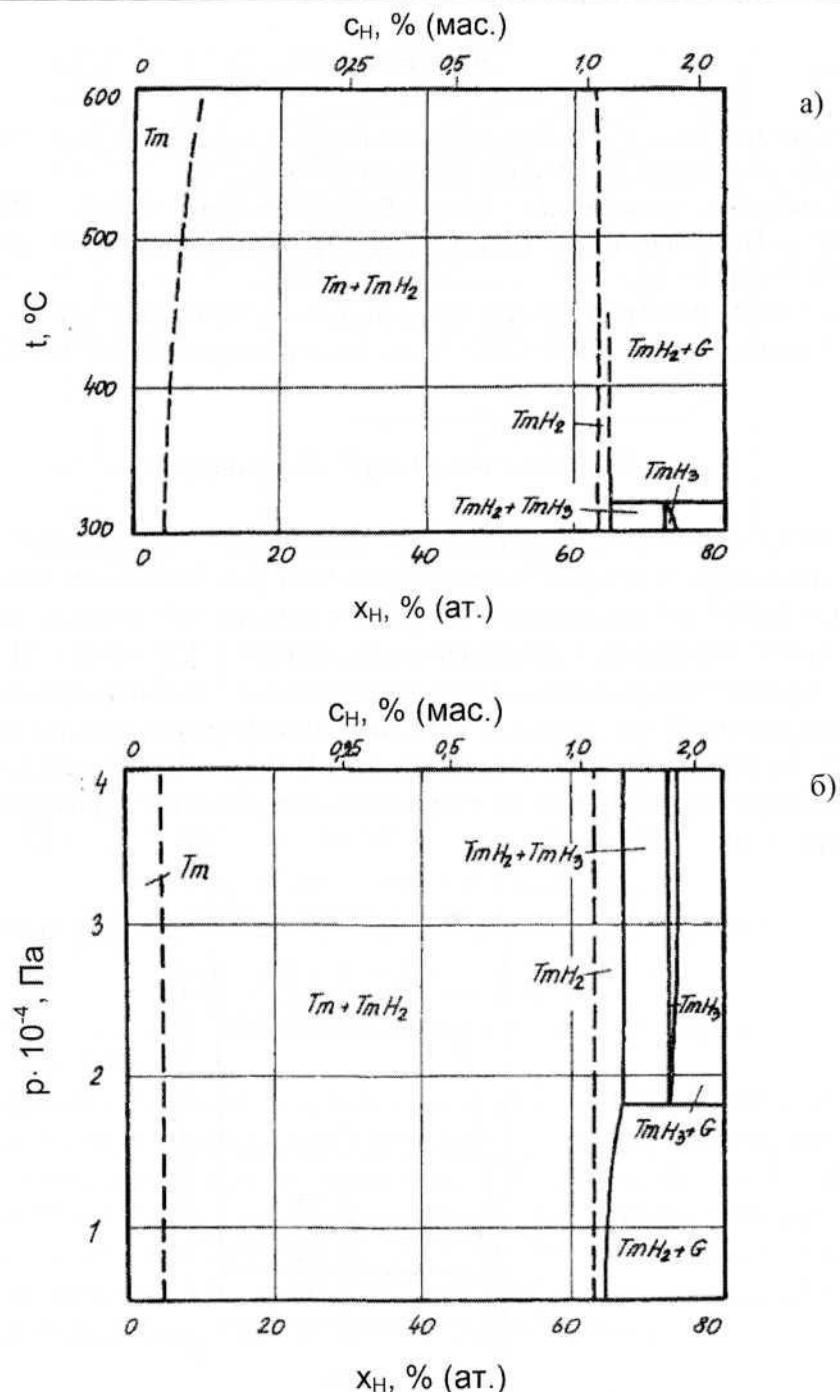


Рис. 1.25.4. Изобарное (а, давление – 10^4 Па) и изотермическое (б, температура – 350 °С) сечения диаграммы состояния системы титан – водород

Литература

- Гидридные системы : Справ. изд./ Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
- Beaudry B.J., Spedding F.H. // Metall. Trans. B. 1975. Vol. 6. № 3. P. 419–427.
- Müller H., Knappe P. Das System Tm–H // J. Less-Common Metals. 1982. Vol. 87, № 1. P. 59–62.
- Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.26. Система иттербий – водород

Дигидрид иттербия имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную с орторомбической решеткой ($a = 0,5904$ нм; $b = 0,3580$ нм; $c = 0,6794$ нм) высокотемпературную с широкой областью гомогенности и ГЦК-структурой типа флюорита ($a = 0,5192 \div 0,5253$ нм) [1, 2]. Кроме того, при высоких давлениях в системе в системе Yb–Н образуется нестехиометрический тригидрид (с максимальным формульным показателем 2,55), имеющий кубическую решетку типа BiF_3 ($a = 0,5192$ нм) [3, 4].

Изотермы растворимости водорода в иттербии и его дигидриде показаны на рис. 1.26.1(а, б).

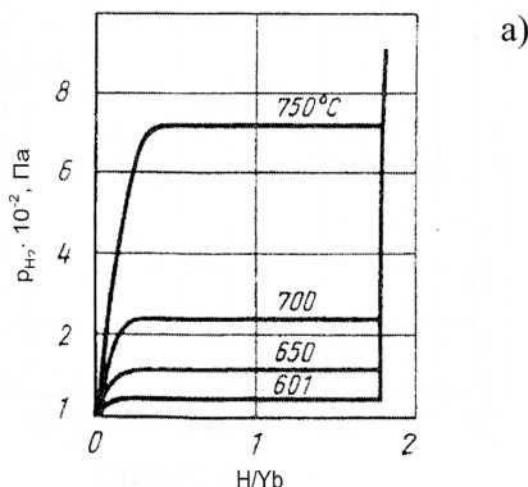


Рис. 1.26.1. Изотермы растворимости водорода в системе Yb–Н в области $\text{Yb} \text{--} \text{YbH}_2$ (а)[5] и $\text{YbH}_{1,9} \text{--} \text{YbH}_{2,6}$ (б) [6]

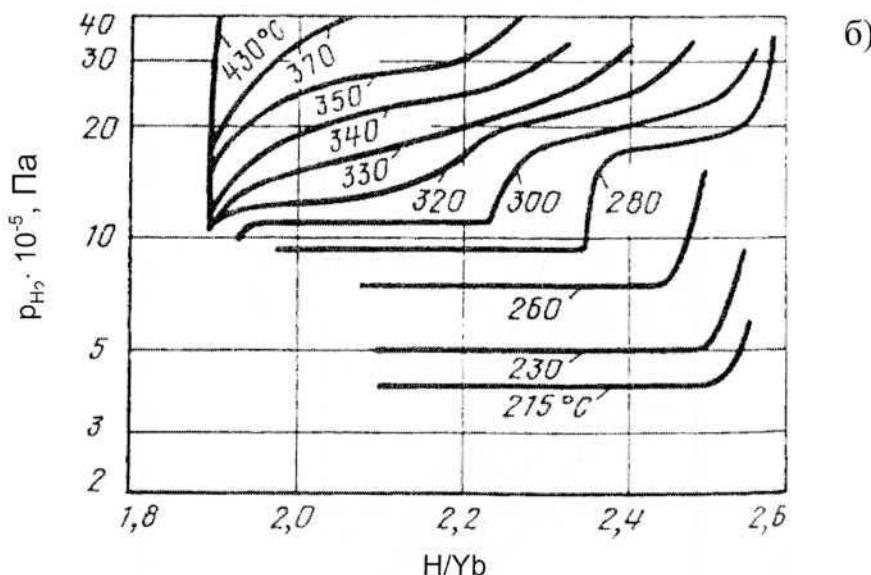


Рис. 1.26.1 (окончание)

Равновесное давление водорода в двухфазной области при $x > 2$ и температурах 215–300 °C составляет:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -1440 / T + 8,54 [6],$$

а над дигидридом YH_2 в температурном интервале 600–700 °C:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -9200 / T + 10,0 [7].$$

Зависимость $\lg p_{H_2} - 10^3 / T$ для более высоких температур изображена на рис. 1.26.2 [5].

Иттербий – наиболее летучий из всех редкоземельных металлов. В системе $\text{Yb}-\text{H}$ его парциальное давление может быть соизмеримым с парциальным давлением водорода (рис. 1.26.3). В частности, дигидрид состава Yb_2 в интервале температур 450–650 °C испаряется конгруэнтно и парциальное давление иттербия над ним лишь немногого ниже, чем давление водорода [8]. Это затрудняет изображение и интерпретацию всех типов диаграмм состояния системы иттербий – водород.

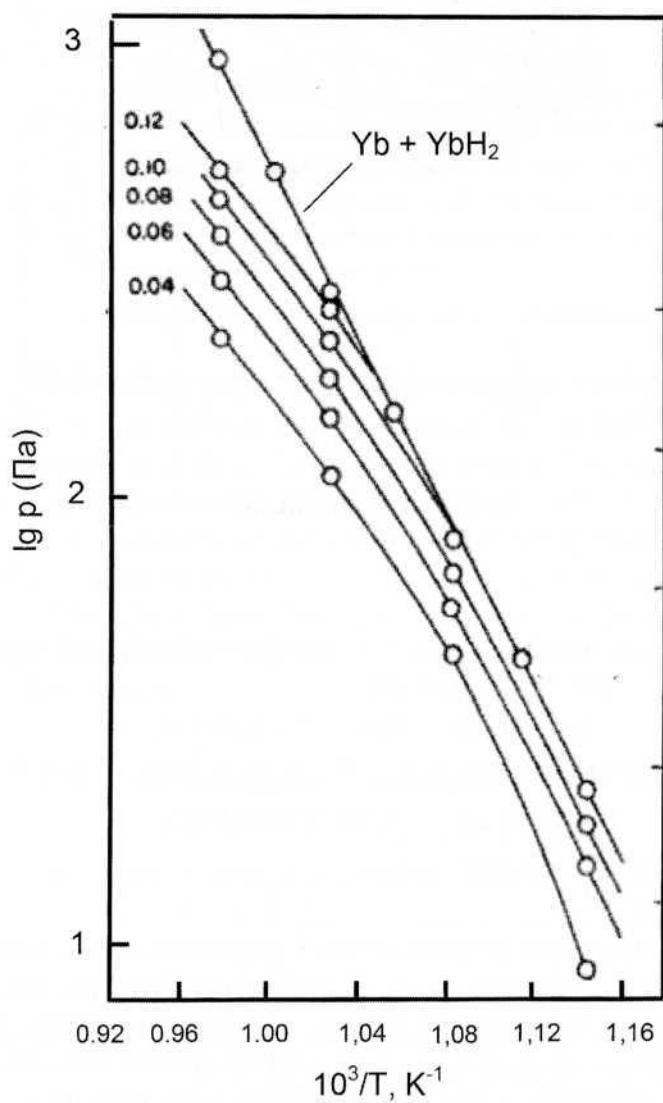


Рис. 1.26.2. Температурная зависимость равновесного давления водорода в однофазной и двухфазной областях системы Yb–H (числа над линиями – значения x в формуле YbH_x) [5]

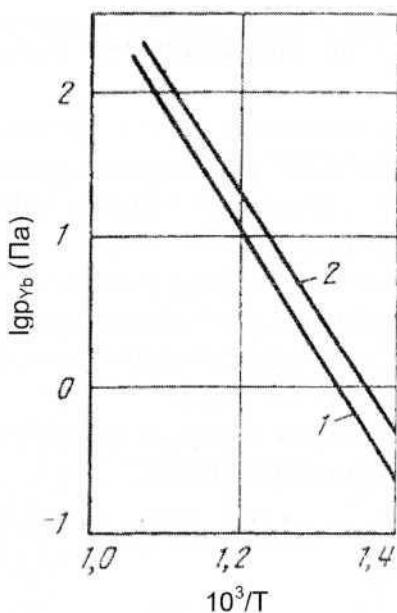


Рис. 1.26.3. Парциальное давление паров иттербия над YbH_2 (1) и Yb (2) [8]

Литература

1. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1975. 128 с.
2. Гидридные системы: Справ. изд./ Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
3. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица; пер. с англ. ; под ред. Р.А. Андриевского, К.Г. Ткача. М. : Атомиздат, 1973. 432 с.
4. B. Predel.Ga-Gd – Hf-Zr. Book Series Landolt-Börnstein. Group IV Physical Chemistry Physical Chemistry. Vol. 5, sub-vol. 5f. Berlin : Heidelberg, Springer-Verlag. 1996.XXVI. 381.
5. Messer C.E., Cho T.Y., Gibb T.R.P. // J. Less-Common Metals. 1967. Vol. 12, № 5. P. 411–418.
6. Hardcastle K.I., Warf J.C. // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5. № 10. P. 1728–1735.
7. Toguchi K., Tada M., Huang Y.C. // J. Less-Common Metals. 1982. Vol. 88. P. 469–478.
8. Haschke Y.M., Clark M.R. // High Temp. Sci. 1972. Vol. 4, № 5. P. 386–392.

1.27. Система лютесций – водород

Лютесций образует с водородом два соединения: дигидрид (условная формула LuH_2), имеющий ГЦК-решетку типа флюорита с параметром $a = 0,5033$ нм, и тригидрид (условная формула LuH_3) с ГПУ-решеткой с параметрами $a_0 = 0,3558$ нм, $c = 0,6443$ нм [1].

Изотермы растворимости водорода в лютесии представлены на рис. 1.27.1 (а, б) [2, 3], а температурные зависимости равновесного давления водорода над твердыми растворами разного состава и в двухфазной области $\text{Lu} + \text{LuH}_2$ – на рис. 1.27.2 [4].

Для равновесного давления водорода при диссоциации LuH_2 по данным работы [2] справедливо уравнение:

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -10\,184 / T + 13,0 \quad (580\text{--}800^\circ\text{C}).$$

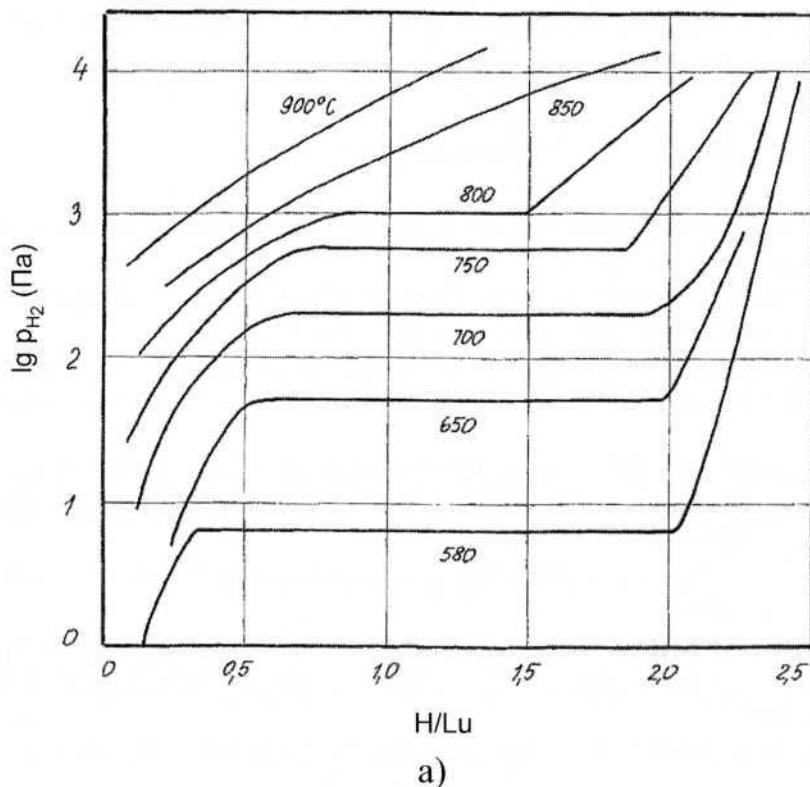


Рис. 1.27.1. Изотермы растворимости водорода в лютесии: (а) – [2], (б) – [3]

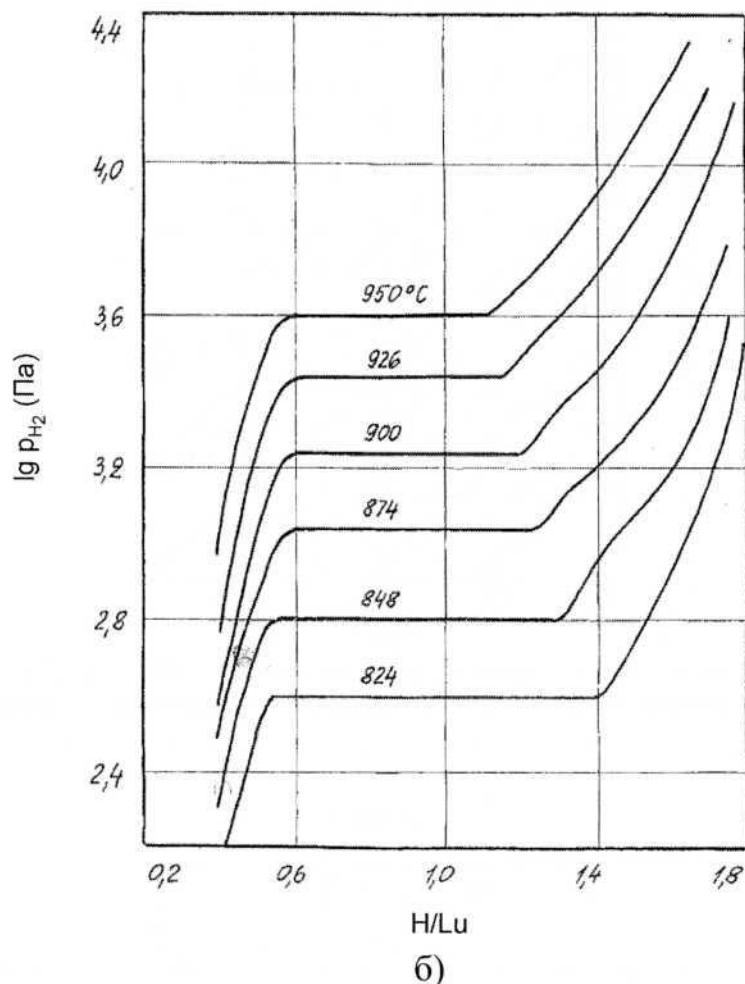


Рис. 1.27.1 (окончание)

На рис. 1.27.3 представлена проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура–состав, а на рис. 1.27.4 показан участок p_{H_2} – T -диаграммы состояния системы Lu–H [5]. Кривая на этой диаграмме разграничивает области существования дигидрида лютения и твердого раствора водорода в этом металле.

Изобарное сечениями диаграммы состояния при давлении 10² Па и изотермическое при температуре 700 °С приведены в работе [5].

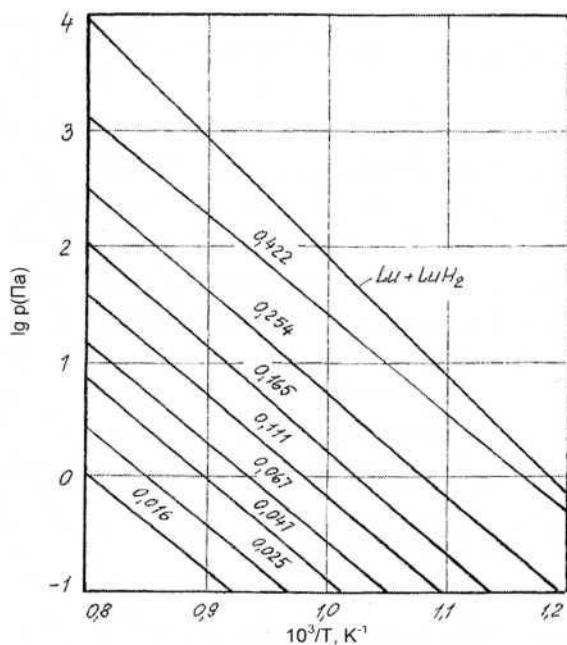


Рис. 1.27.2. Температурная зависимость равновесного давления водорода в твердом растворе и двухфазной области системы Lu–H [4] (числа над прямыми – значения x в формуле LuH_x)

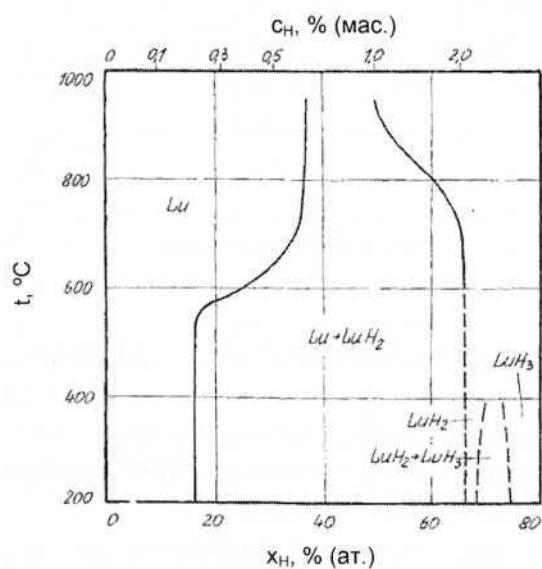


Рис. 1.27.3. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе лютеций – водород

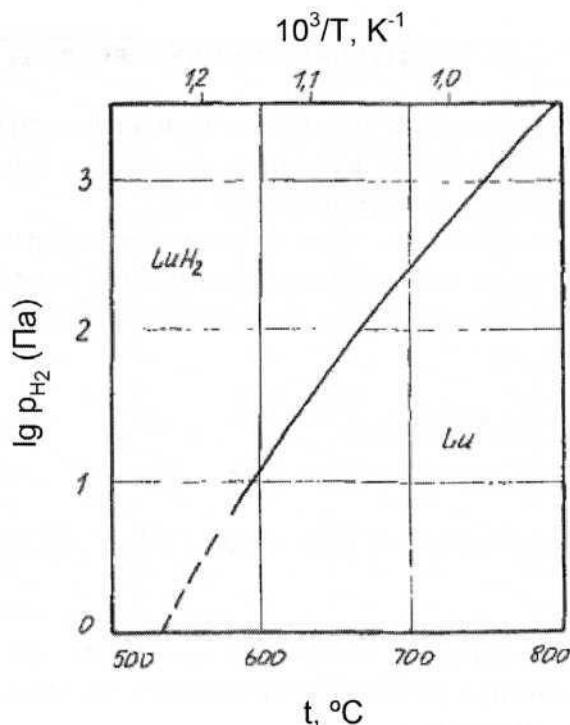


Рис. 1.27.4. Участок p_{H_2} - T -диаграммы состояния системы лютей – водород [5]

Литература

- Гидридные системы : Справ. изд. / Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
- Toguchi K., Tada M., Huang Y.C. The effect of the absorption of hydrogen on allotropic transformations in the rare earth metals // J. Less-Common Metals. 1982. Vol. 88. P. 469–478.
- Subramanian P.R., Smith J.F. Hydrogen vapor pressure measurements over a portion of the Lu-H system // J. Less Common Metals. 1982. Vol. 87, № 2. P. 205–213.
- McQuillan A.D. A comparative study of systems of heavier rare-earth metals with hydrogen [Gd, Tb, Dy, Lu] // J. Less Common Metals. Vol. 49. 1976. P. 431–438.
- Levinsky Y. Pressuredependentphasediagramsofbinaryalloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.28. Система алюминий – водород

Алюминий не образует стабильных гидридов ни при нормальном, ни при повышенных (до 10^8 Па) давлениях, ни при комнатной температуре, ни при нагреве вплоть до точки плавления [1].

Обзоры многочисленных работ по исследованию растворимости водорода в твердом и жидким алюминии содержатся в справочниках [2–5]. Для температурной зависимости растворимости рекомендуются следующие уравнения [4]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,01 - 3300 / T \quad (400\text{--}630^\circ\text{C})$$

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,14 - 3086 / T \quad (660\text{--}1050^\circ\text{C})$$

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 4,36 - 2190 / T + 0,5 \lg (10^5 - p_{AL}) \quad (1400\text{--}2300^\circ\text{C})$$

Изобары растворимости водорода в алюминии приведены на рис. 1.28.1 (рассчитанные в работе [6] для высоких давлений) на рис. 1.28.2 [7] (при низких давлениях).

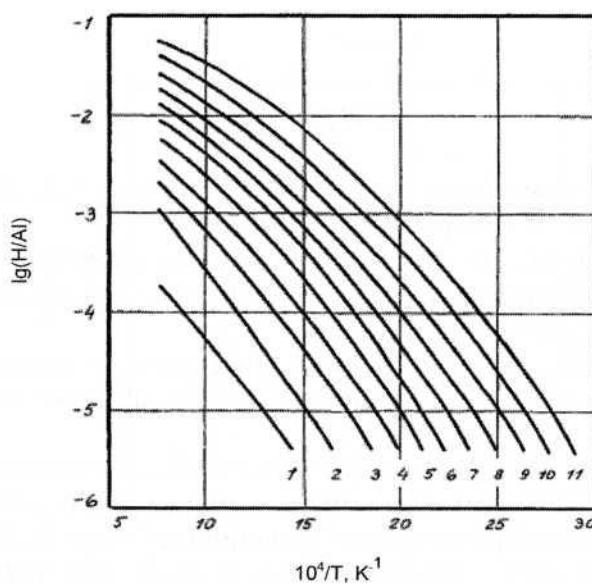


Рис. 1.28.1. Изобары: растворимости водорода в алюминии при высоких давлениях (ГПа) [6]: 1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5; 7 – 6; 8 – 7; 9 – 8; 10 – 9; 11 – 10

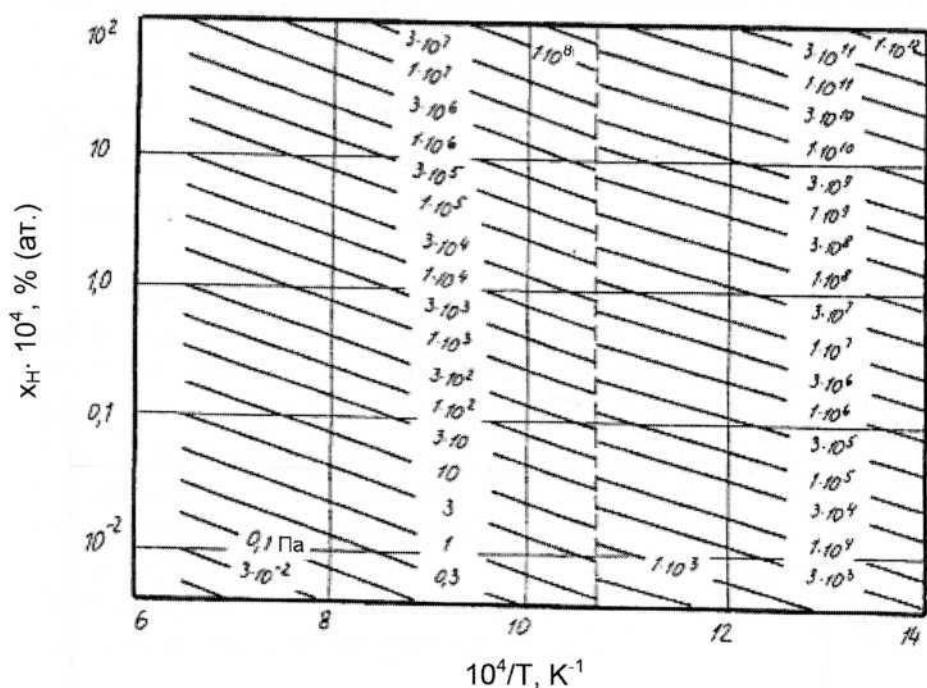


Рис. 1.28.2. Изобары: растворимости водорода в алюминии при низком давлении [7] (числа на кривых обозначают величины давления, Па)

Участок $P-T$ -диаграммы состояния системы Al–H в очень узком интервале температур вблизи точки плавления алюминия показан на рис. 1.28.3 [4]. Здесь штриховые линии и обозначают давление пара, находящегося в равновесии с твердым (1–2) и жидким [2–3] алюминием.

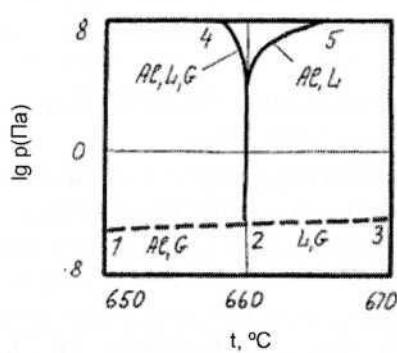


Рис. 1.28.3. $P-T$ -диаграмма состояния системы Al–H [4]

Изобарное сечение диаграммы состояния системы алюминий – водород при давлении 10^5 Па изображено на рис. 1.28.4 [8].

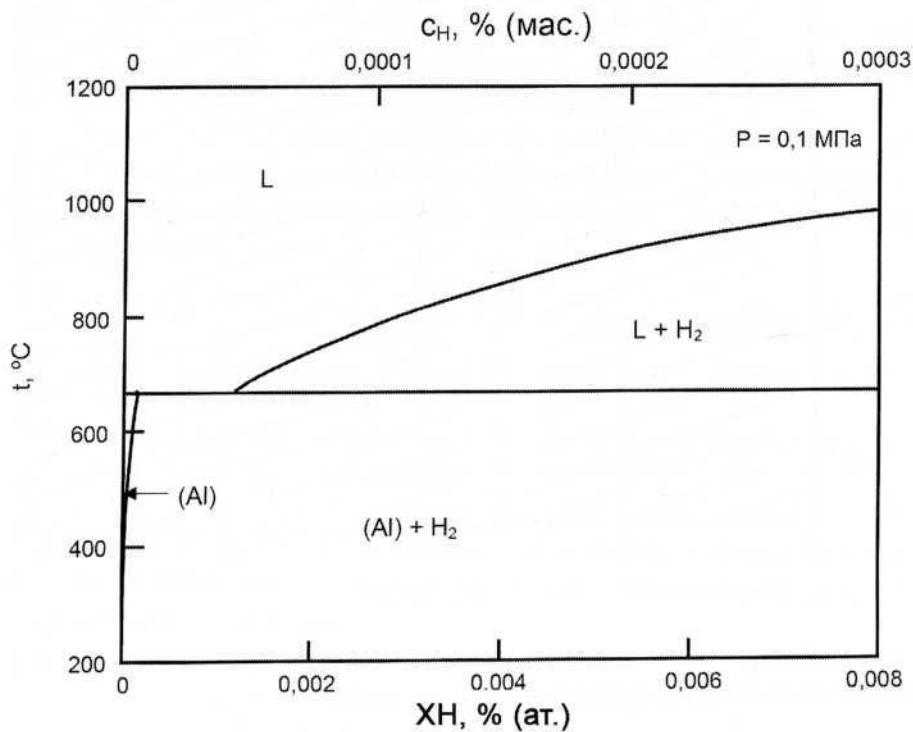


Рис. 1.28.4. Изобарное сечение диаграммы состояния системы алюминий – водород при давлении 0,1 МПа

Литература

1. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 69–73.
2. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов : Справочник в 2 томах ; Т.1 / Пер. с англ. М. : Металлургия, 1970. 456 с.
3. Фром Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
4. Левинский Ю.В. $P-T-x$ -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. В 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 томах. Том 1. / Под общ. Ред. Н.П. Лякишева. М. : Машиностроение, 1996. 992 с.

-
6. FukaiY., SugimotoH. // Trans. Japan. Inst. Met. 1983. Vol. 24. P. 733–740.
 7. Добаткин В.И., Габидуллин Р.М., Колачев Б.А., Макаров Г.С. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах. М. : Металлургия, 1976. 264с.
 8. San-Martin A., Manchester F.D. // J. Phase Equilibria. 1992. Vol. 13, № 1. P. 17–21.

1.29. Система титан – водород

В системе Ti–Н существует γ -фаза (условная формула TiH_2) с ГЦК-решеткой типа CaF_2 (пространственная группа $O_h^5 - Fm\bar{3}m$, параметр $a = 0,4407\text{--}0,4454$ нм). При высоких давлениях водорода обнаружен переход γ -фазы в более богатый водородом δ -гидрид, а при температурах ниже $25\text{--}37$ °C – переход γ -фазы в тетрагональную модификацию с параметрами решетки $a = 0,4528$ нм и $c = 0,4279$ нм (при 79 К). Информация о существовании других фаз противоречива. Считается, что в основном они метастабильны [1, 2].

Температурная зависимость растворимости водорода в α - и β -титане описывается соответственно уравнениями [3]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,06 - 2360 / T \quad (x_H < 7\% \text{ (ат.)}), \\ t = 550\text{--}880 \text{ }^\circ\text{C},$$

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,36 - 3040 / T \quad (x_H < 20 \% \text{ (ат.)}), \\ t = 600\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Предельная растворимость водорода в α -титане при температурах до 300 °C составляет [3]:

$$\lg x_{H,max} [\% \text{ (ат.)}] = 2,6 - 1090 / T.$$

Растворимость водорода в различных фазах при низком, среднем и высоком давлении водорода показана на рис. 1.29.1, рис. 1.29.2 и рис. 1.29.3, соответственно.

Температурная зависимость давления водорода, находящегося в равновесии с α - и β -твердыми растворами и γ -фазой разных составов, представлена на рис. 1.29.4. Равновесное давление диссоциации γ -фазы описывается уравнением [2]:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = 6900 / T + 11,3 \quad (< 300 \text{ }^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = 9500 / T + 15,6 \quad (300\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}).$$

На рис. 1.29.5 представлена проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав, а на рис. 1.29.6 – P – T -диаграмма состояния системы [5]. На последней диаграмме точка 6 обозначает положение четырехфазного равновесия ($\alpha\text{-Ti} \leftrightarrow \beta\text{-Ti} \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \Gamma$).

Области равновесного существования конденсированных фаз системы титан – водород обозначены на диаграмме (рис. 1.29.7) в координатах $\lg p_{H_2}$ – T [5].

Изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы титан – водород при разных давлениях и температурах подробно описаны в работах [1, 5, 6].

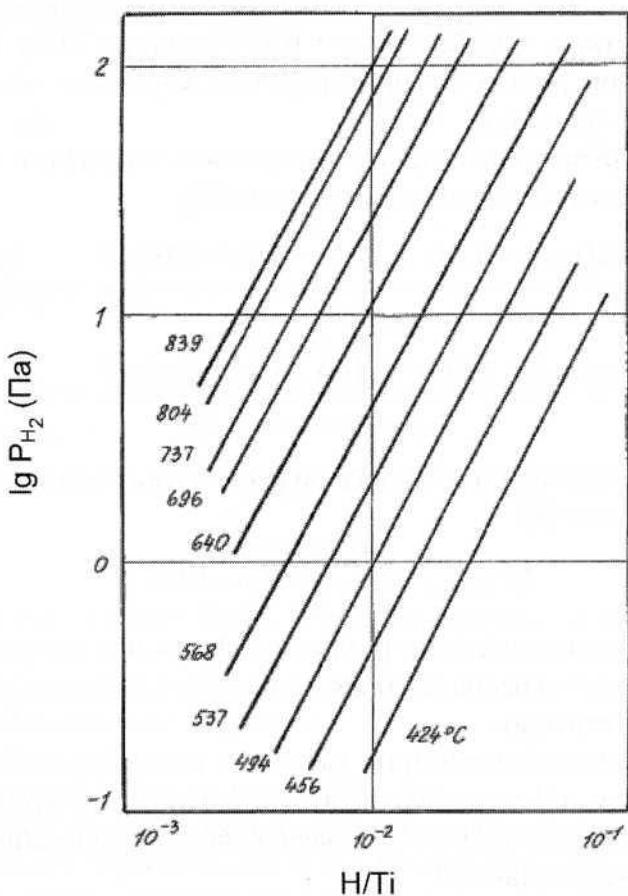


Рис. 1.29.1. Изотермы растворимости водорода в α -титане в интервале давлений от 0,1 до 100 Па [4]

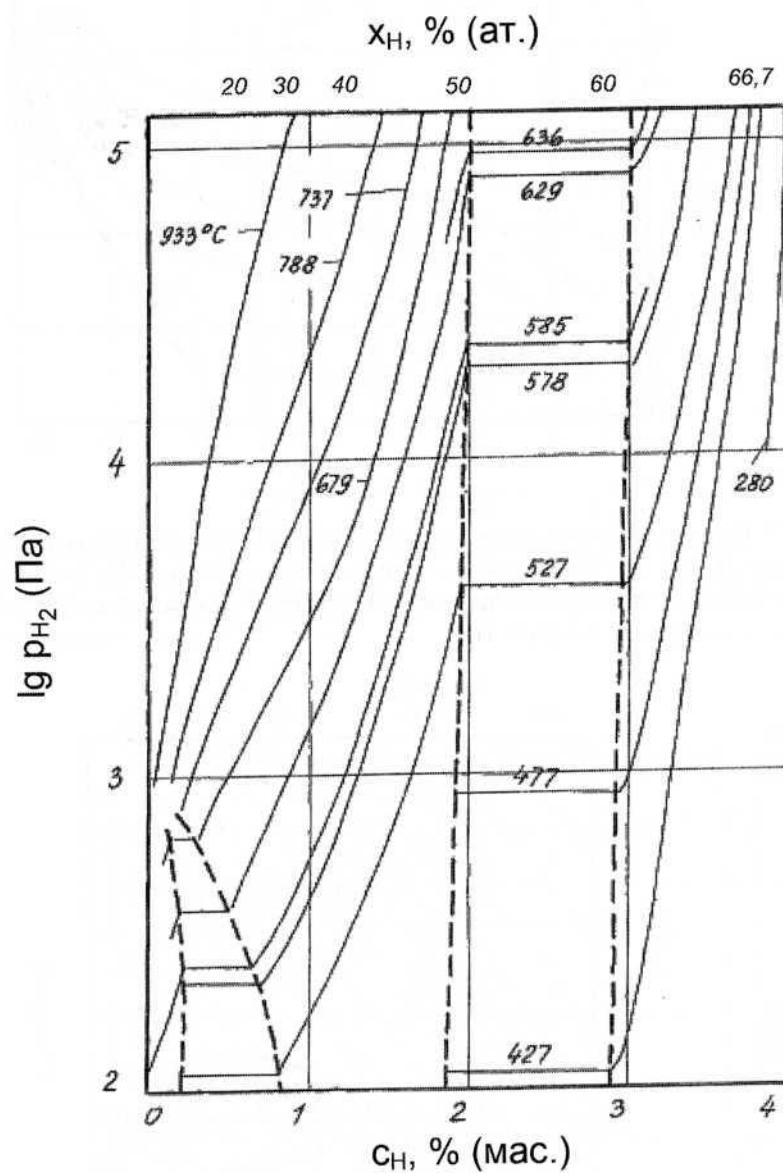


Рис. 1.29.2. Изотермы растворимости водорода в титане при давлениях 10^2 – 10^5 Па [5]

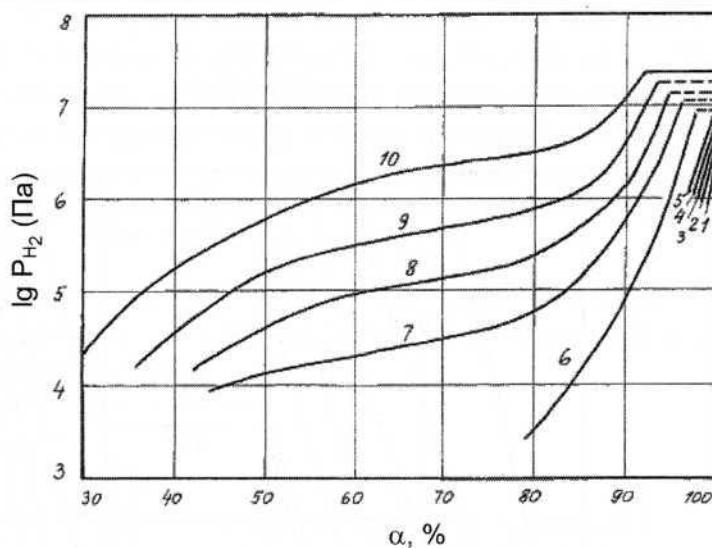


Рис. 1.29.3. Изотермы растворимости водорода в титане при повышенных давлениях. Температура, °C [5]: 1 – 250; 2 – 300; 3 – 350; 4 – 400; 5 – 450; 6 – 500; 7 – 600; 8 – 650; 9 – 700; 10 – 800. α – степень насыщения, при определении которой за 100 % принята концентрация водорода в гидриде TiH_2

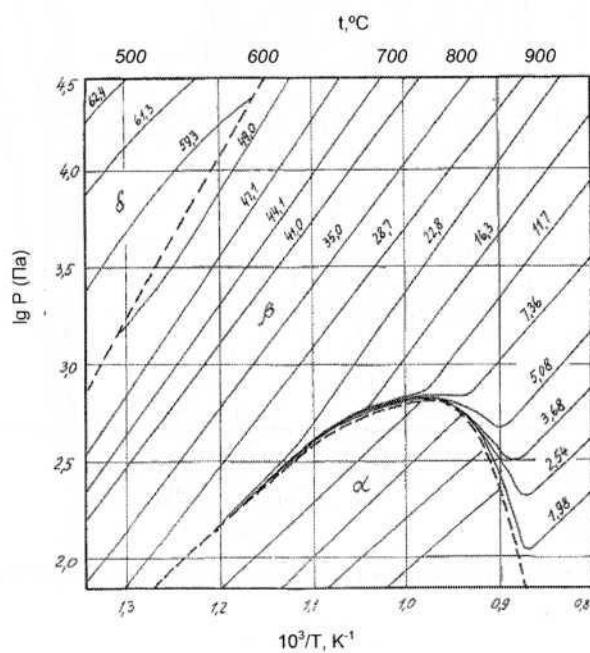


Рис. 1.29.4. Равновесное давление водорода над α -, β - и γ -фазами [5]. Цифры над кривыми соответствуют концентрации водорода, % (ат.)

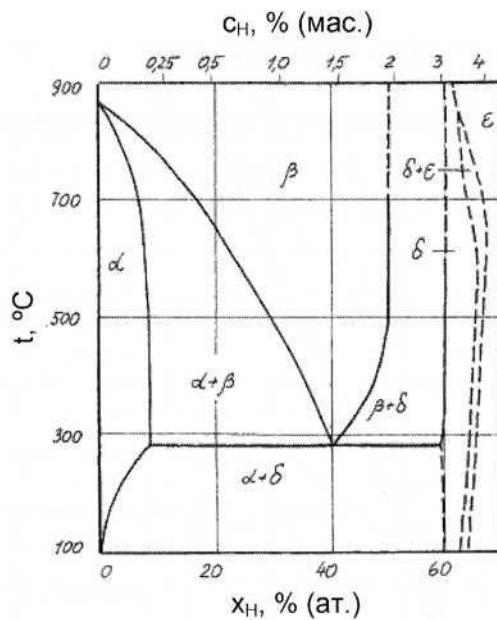


Рис. 1.29.5. Проекции линий максимальной растворимости водорода в титане на плоскость температура – состав [5]

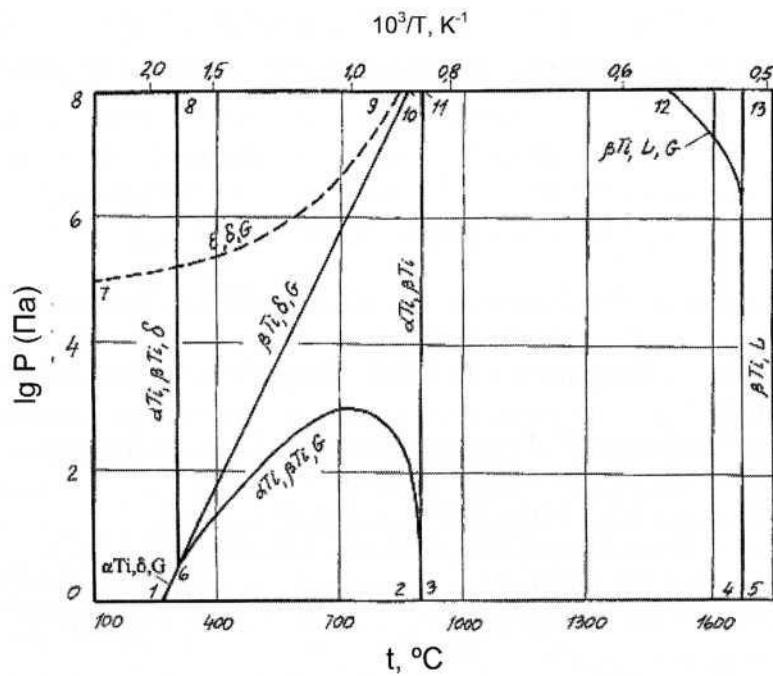


Рис. 1.29.6. P - T -диаграмма состояния системы титан – водород [5]

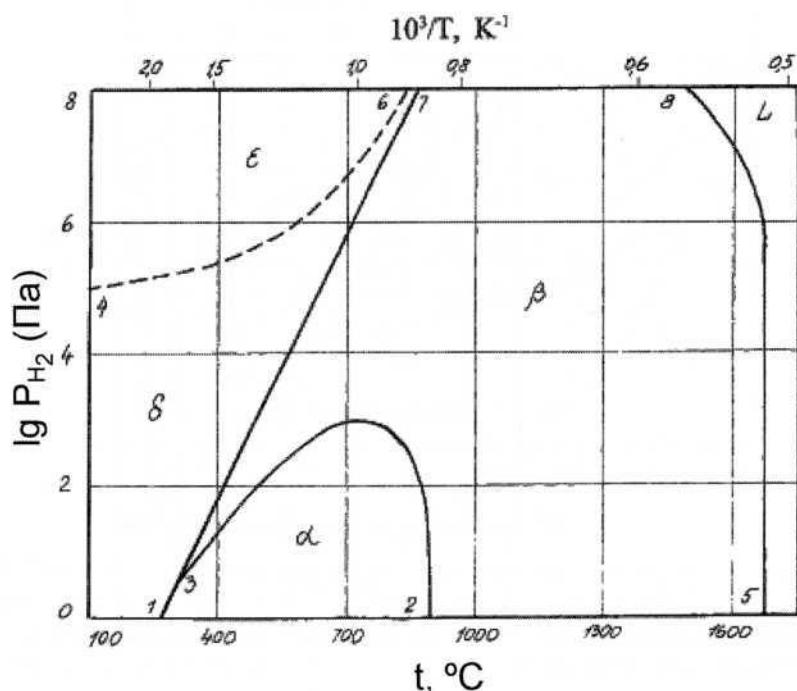


Рис. 1.29.7. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы титан – водород ($P_{\text{общ}} \geq 10^8$ Па) [5]

Литература

1. Антонова М.М., Морозова Р.А. Препаративная химия гидридов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1976. 99 с.
2. San-Martin A., Manchester F.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. Vol. 8, № 1. P. 30–42.
3. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
4. Watanabe K.// J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 136, № 1. P. 1–5.
5. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
6. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П., Титков А.Л. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 6. С. 74–78.

1.30. Система цирконий – водород

В системе цирконий – водород существует γ -фаза (условная формула ZrH) и две модификации дигидрида (условная формула ZrH₂) – δ и ϵ . Сведения о структуре и составе этих фаз приведены в таблица 1.30.1.

Таблица 1.30.1

Состав и кристаллическая структура гидридов циркония [1, 2]

Фаза	Содержание водорода, % (ат.)	Символ Пирсона	Прототип	Пространственная группа	Параметры решетки, нм	
					а	с
γ	50	<i>tP6</i>	ZrH _{0,5}	<i>P4</i> / <i>n</i>	0,4586	0,4948
δ	56,71–66,67	<i>cF12</i>	CaF ₂	<i>Fmm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	0,4779	–
ϵ	62,96	<i>tI6</i>	ThH ₂	<i>I4/mmm</i>	0,4977	0,4449

Растворимость водорода в α - и β -цирконии определяется следующим соотношением [3]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,48 + 3110 / T \quad (425\text{--}660^\circ\text{C}),$$

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,31 + 3350 / T \quad (800\text{--}950^\circ\text{C}).$$

Сведения о предельной растворимости водорода в α - и β -цирконии приведены на рис. 1.30.1 и рис. 1.30.2 [4–10].

Равновесное давление газа в системе Zr–H подчиняется зависимостям, которые выражаются уравнениями для диссоциации δ -фазы [11]:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = 13,0 - 9960 / T \quad (400\text{--}550^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = 14,6 - 11\,100 / T \quad (550\text{--}900^\circ\text{C})$$

и иллюстрируются графиками, изображенными на рис. 1.30.3, рис. 1.30.4 и рис. 1.30.5.

Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе Zr–H показана на рис. 1.30.6, а P – T -диаграмма состояния – на рис. 1.30.7 [11]. На последней диаграмме присутствуют две точки четырехфазных равновесий: 6 ($\alpha\text{-Zr} \leftrightarrow \gamma\text{-Zr} \leftrightarrow \delta\text{-Zr} \leftrightarrow \Gamma$) и 7 ($\alpha\text{-Zr} \leftrightarrow \delta\text{-Zr} \leftrightarrow \beta\text{-Zr} \leftrightarrow \Gamma$).

Изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы Zr–H подробно описаны в справочнике [11].

На рис. 1.30.8 показана p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Zr–H, на которой обозначены области существования конденсированных фаз [11].

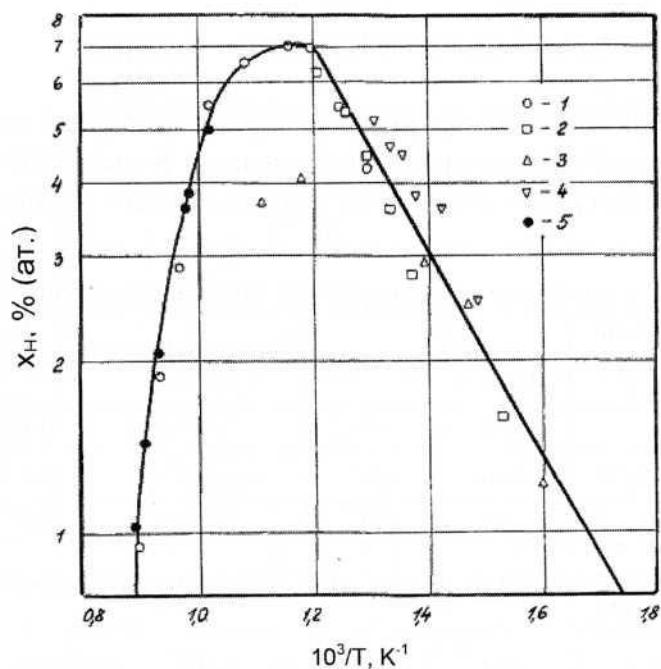


Рис. 1.30.1. Максимальная растворимость водорода в α -цирконии по данным: [4], [5], [6], [7] и [8]

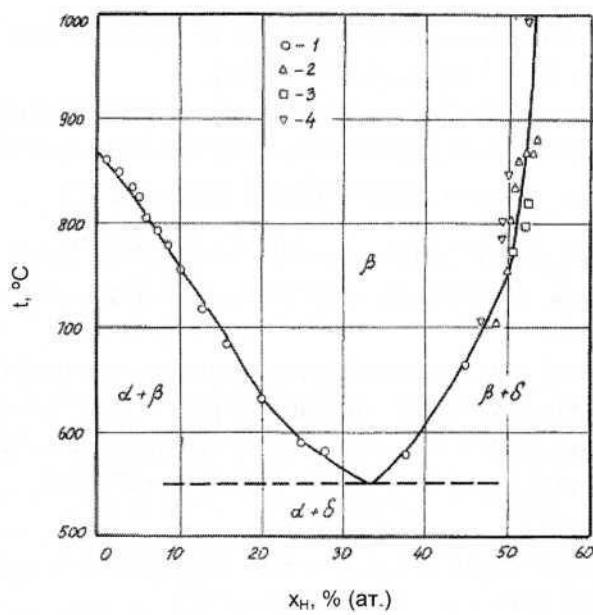


Рис. 1.30.2. Граница области гомогенности β -твердого раствора водорода в цирконии по данным: [8], [9], [7] и [10]

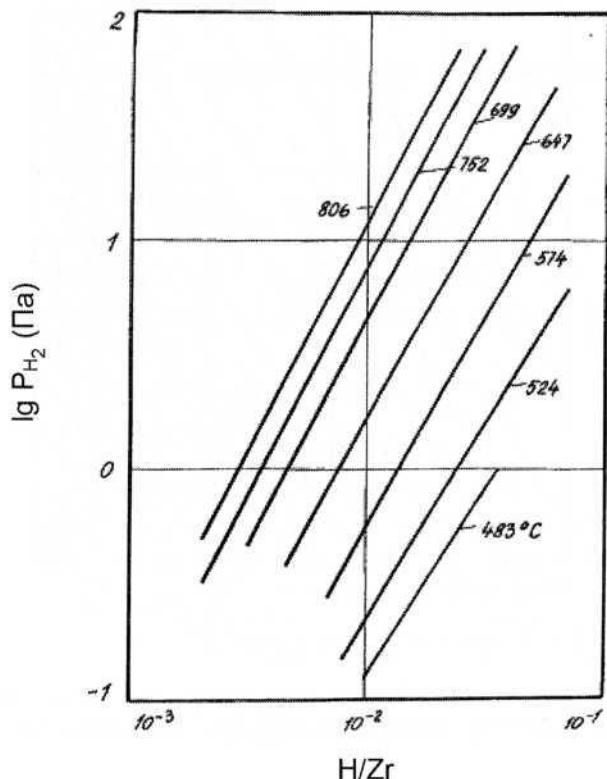


Рис. 1.30.3. Изотермы растворимости водорода в α -цирконии при низких давлениях и малых концентрациях [12]

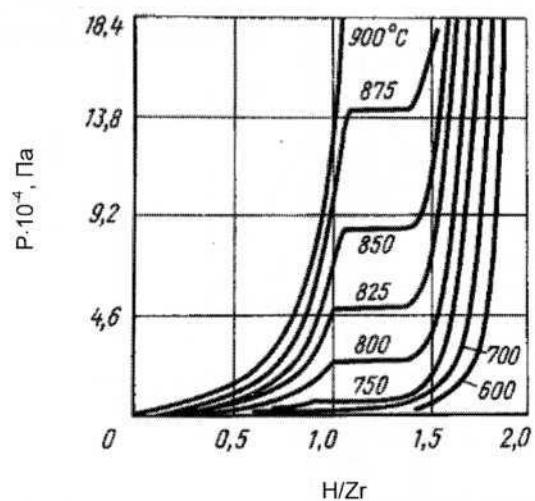


Рис. 1.30.4. Изотермы растворимости водорода в цирконии в области $Zr-ZrH_2$ [9]

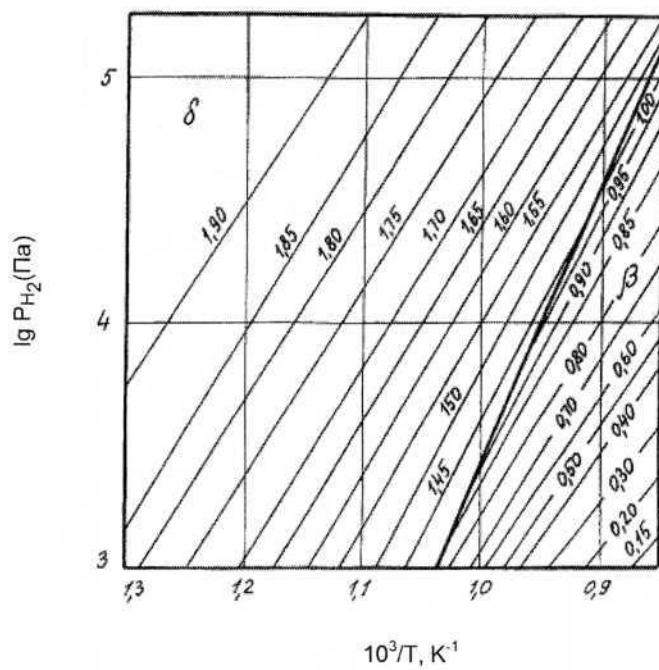


Рис. 1.30.5. Зависимость равновесного давления водорода над β - и δ -фазами различного состава в системе Zr–H от температуры [13]. Числа над кривыми – значения x в формуле ZrH_x

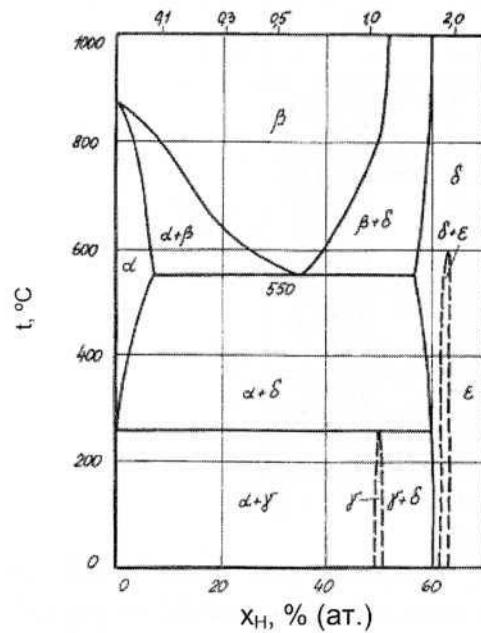
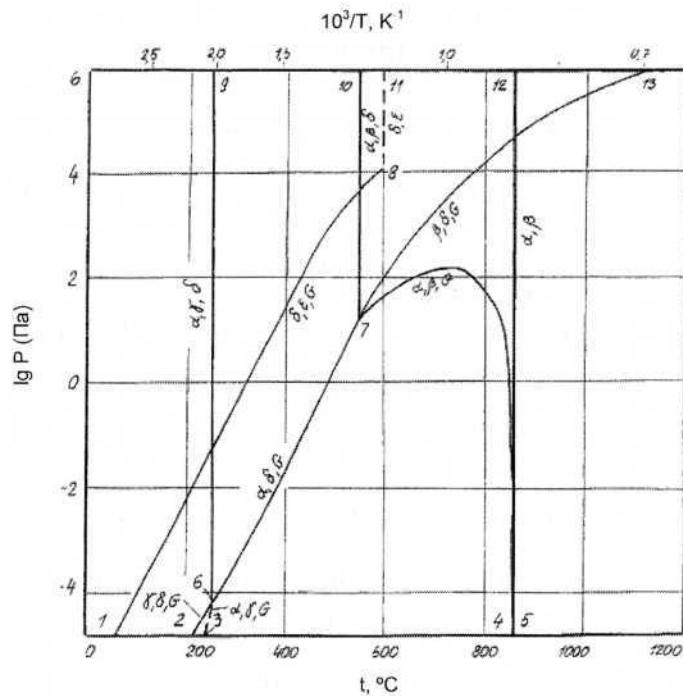
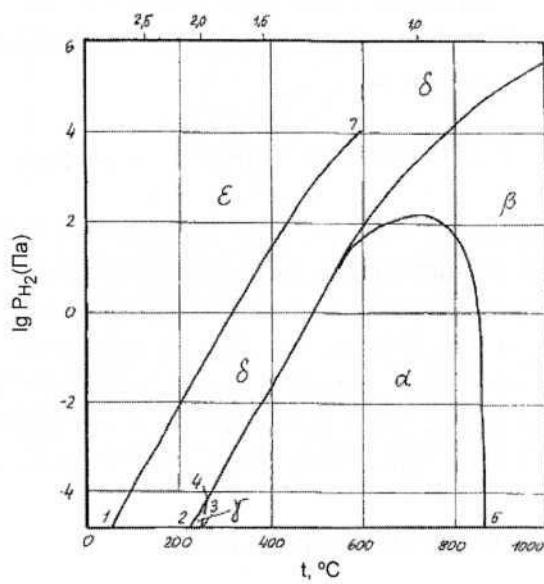


Рис. 1.30.6. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость T – x в системе цирконий – водород [11]

Рис. 1.30.7. P - T -диаграмма состояния системы цирконий – водород [11]Рис. 1.30.8. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы цирконий – водород при $P_{\text{общ}} \geq 10^6 \text{ Па}$ [11]

Литература

1. Zuzek E., Abriata J.P., San-Martin A., Manchester F.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. Vol. 11, № 4. P. 385–395.
2. Гидридные системы: Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
3. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
4. SomenoM. // J. Jpn. Inst. Metals = Nippon Kinzoku Gakkaishi. 1960. Vol. 24, № 4. P. 249–253.
5. Gulbransen E.A., Andrew K.F. // Trans. AIME. 1955. Vol. 203. P. 136–144.
6. Mallet M.W., Albrecht W.M. // J. Electrochem. Soc. 1957. Vol. 104, № 3. P. 142–146.
7. Hall M.N.A., Martin S.L.H., ReesA.L.G. // Trans. Faraday Soc. 1945. Vol. 41. P. 306–316.
8. Ells C.E., McQuillan A.D. // J. Inst. Met. 1956. Vol. 85. P. 89–96.
9. Edwards R.K., Levesque P., CubicciottiD. // J. Amer.Chem.Soc. 1955. Vol. 77, № 5. P. 1307–1311.
10. Povolo F., Bisogni E.A. // J. Nucl. Mater. 1969. Vol. 29, № 1. P. 82–102.
11. Левинский Ю.В. Р-Т-х-диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 2. М.: Металлургия, 1990. 400 с.
12. Watanabe K. // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 136, № 1. P. 1–5.
13. Paetz, P., Lücke K. // Z. Metallkunde. 1971. Bd. 62. S. 657–662.

1.31. Система гафний – водород

Гафний образует два гидрида. При температуре 250 °С δ-фаза гомогенна в интервале концентраций от 63 до 64,3 % (ат.), то есть в области $\text{HfH}_{1,7}$ – $\text{HfH}_{1,8}$; δ-фаза – при содержании водорода выше 65,3 % (ат.). Кристаллическая структура δ-фазы – ГЦК типа флюорита (пространственная группа O_h^5 – $Fm\bar{3}m$) с параметром а = 0,4702–0,4708 нм; у ε-фазы тетрагональная решетка (tI) с параметрами а = 0,4895–0,4919 нм, с = 0,4395–0,4361 нм. При температуре ниже 100 °С возможен переход δ- в δ'-фазу [1].

Растворимость водорода в гафнии [2]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,88 + 1964 / T \quad (600\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость водорода в α -гафнии [2]:

$$\lg x_{H,max} [\% \text{ (ат.)}] = -1460 / T + 2,36 \quad (600\text{--}900^\circ\text{C}).$$

Уравнение для температурной зависимости равновесного давления водорода при диссоциации ϵ -фазы имеет вид [2]:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -6846 / T + 10,38 (600\text{--}900^\circ\text{C}).$$

Изотермы растворимости водорода приведены на рис. 1.31.1(а, б, в). Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав изображена на рис. 1.31.2, участок P – T -диаграммы состояния – на рис. 1.31.3, p_{H_2} – T -диаграмма состояния системы – на рис. 1.31.4 [2]. Изобарное (при давлении 10^4 Па) и изотермические (при температуре 700°C) сечения диаграммы состояния гафний – водород приведены в справочнике [2].

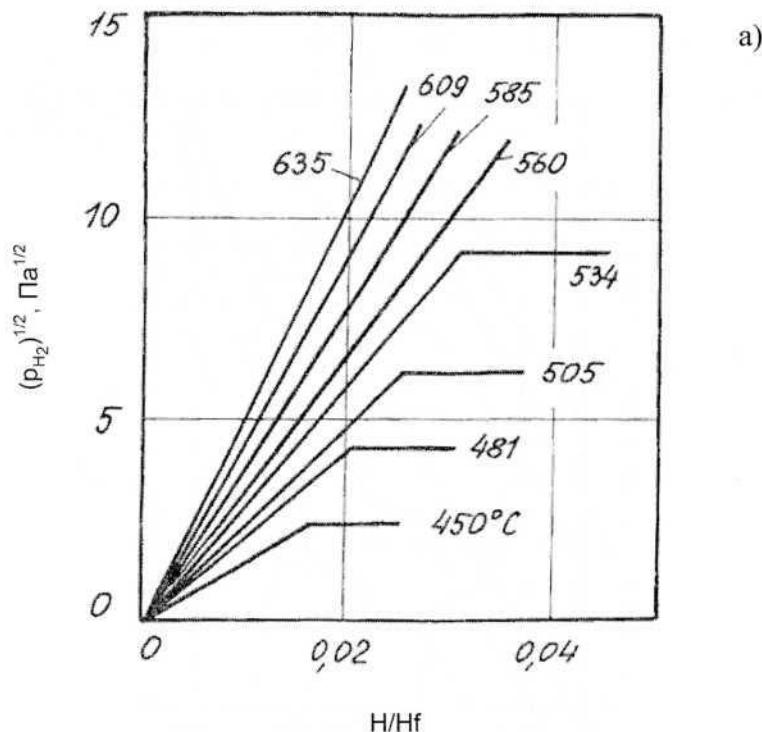


Рис. 1.31.1. Изотермы растворимости водорода в гафнии при малых (а) – [3], средних (б) – [4] и высоких (в) – [4] концентрациях

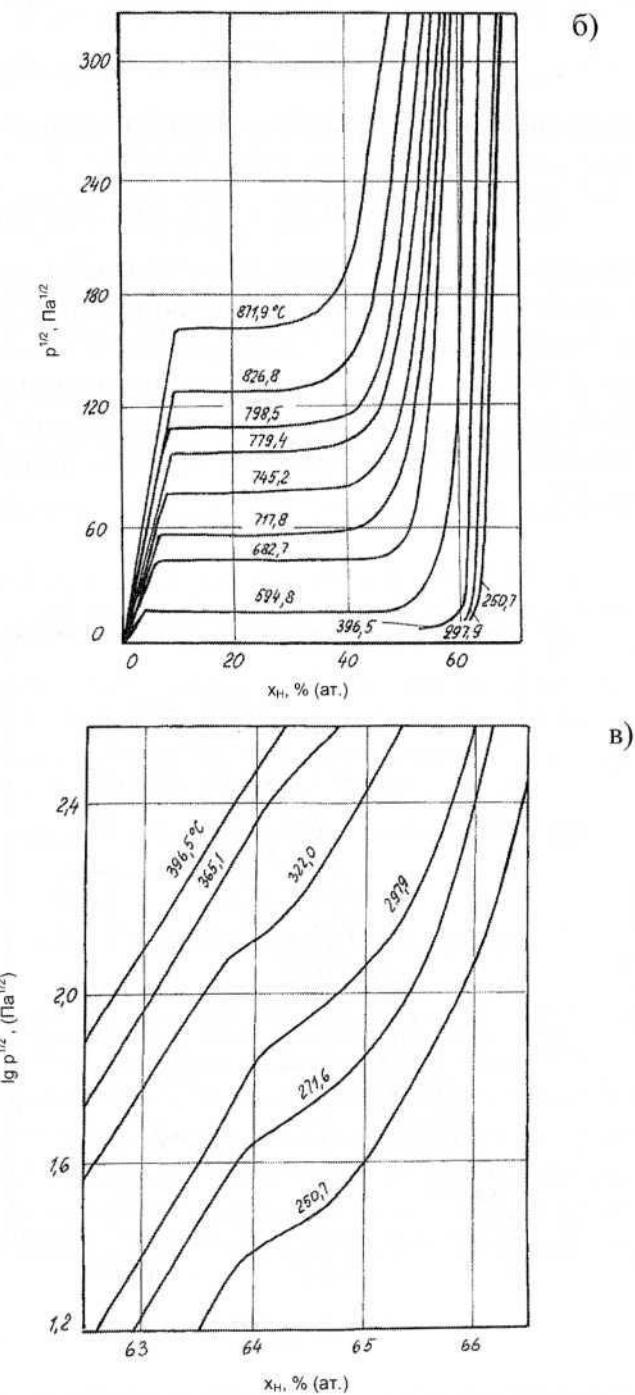


Рис. 1.31.1 (окончание)

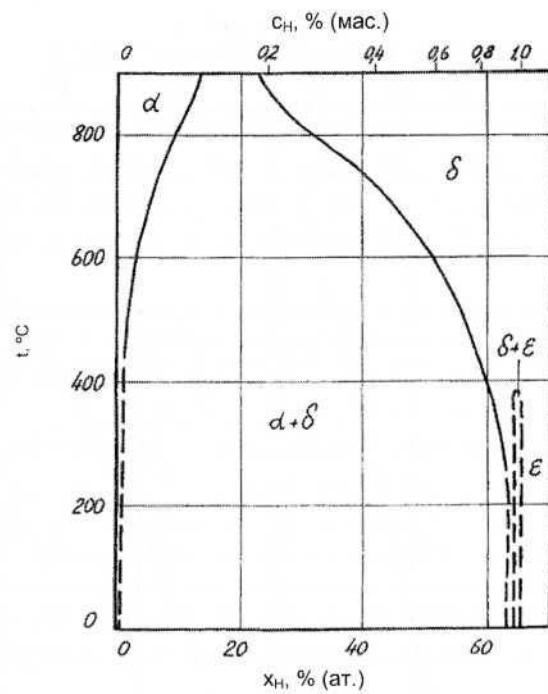


Рис. 1.31.2. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость T – x в системе гафний – водород [2]

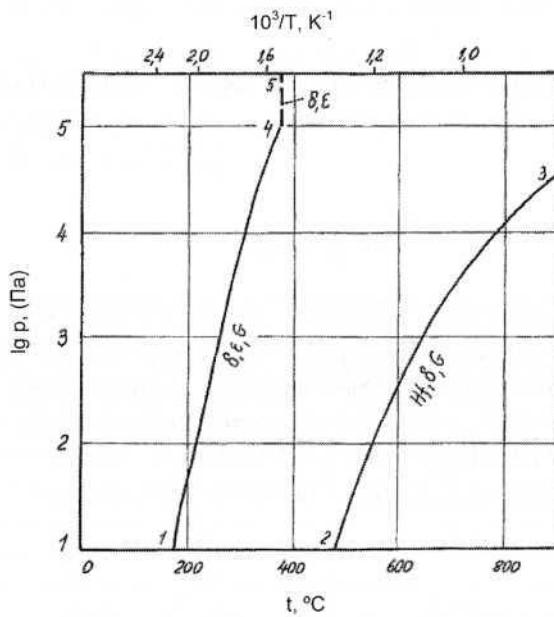


Рис. 1.31.3. P – T -диаграмма состояния системы гафний – водород [2]

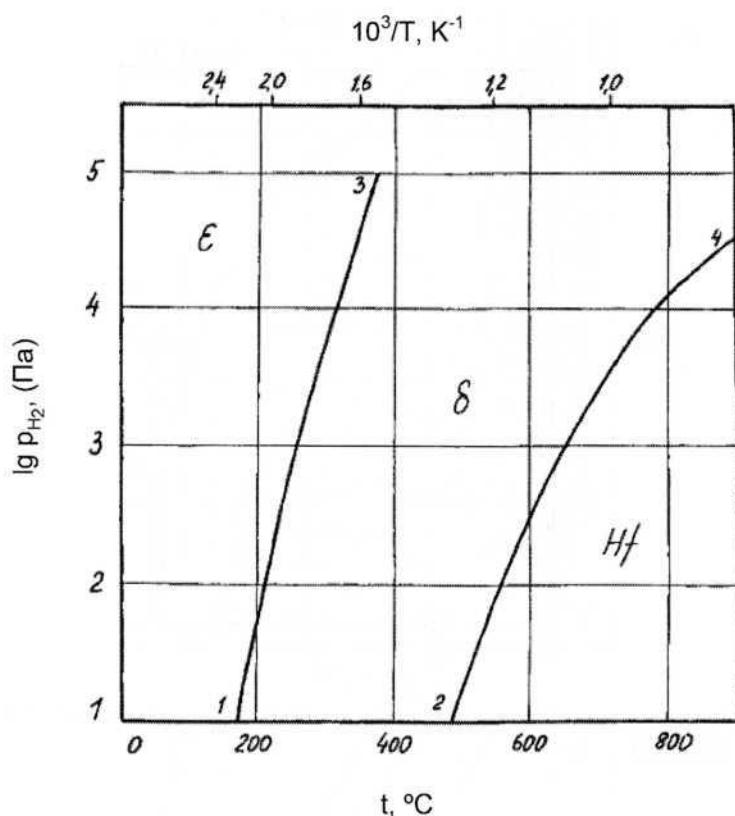


Рис. 1.31.4. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы гафний – водород при $P_{\text{общ}} > 10^5$ Па [2]

Литература

1. Константы взаимодействия металлов с газами : Справ. изд. / Я.Д. Коган, Б.А. Колачев, Ю.В. Левинский и др. М. : Металлургия, 1987. 368 с.
2. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
3. Watanabe K. // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 136. № 1. P. 1–5.
4. Edwards R.K., Veleckis E. // J. Phys. Chem. 1962. Vol. 66, № 9. P.1657–1661.

1.32. Система ванадий – водород

Ванадий образует с водородом твердые растворы VH_x в широкой области концентраций. При $x < 0,5$ их принято обозначать буквой α , при $x > 0,5 - \alpha'$. Ниже 200°C твердые растворы распадаются с образованием фаз ϵ , β , δ , γ . Состав и структура некоторых из них приведены в таблице 1.32.1.

Таблица 1.32.1

Состав и структура фаз системы ванадий – водород

Фаза	Содержание водорода, % (ат.)	Структура (по Пирсону)	Прототип
α, α'	0–70	$cI2$	W
β	33	$mC6$	AuTe_2
δ	44	$mC10$	–
γ	66,7	$cF12$	CaF_2

При малых концентрациях водорода, менее 8% (ат.), поведение твердых растворов подчиняется закону Сивертса и выражается соотношением [1]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,68 + 1695 / T \quad (100\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость водорода в ванадии составляет [1]:

$$\lg x_{H,max} [\% \text{ (ат.)}] = -641 / T + 2,53 \quad (-50\text{...}+60 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Растворимость водорода в ванадии при высоких температурах представлена в таблице 1.32.2 [2].

Таблица 1.32.2

Растворимость водорода в ванадии при высоких температурах и повышенных давлениях [2]

Температура, °C	Растворимость водорода, % (ат.), при давлении, Па		
	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$25 \cdot 10^6$
1000	1,20	3,82	6,60
1100	0,96	3,07	4,64
1200	0,80	2,50	–
1300	0,66	2,12	3,14
1400	0,55	1,75	2,84
1500	0,46	1,50	–
1600	0,36	1,23	–

Давление водорода при диссоциации β -фазы подчиняется уравнению [1]:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -4340 / T + 11,7.$$

Изотермы растворимости водорода в ванадии при температурах 80–800 °C и 40–100 °C изображены на рис. 1.32.1 (а, б).

Сдвиг равновесного давления диссоциации β -фазы под влиянием внешнего давления демонстрирует рис. 1.32.2.

Изобары растворимости водорода в ванадии представлены на рис. 1.32.3.

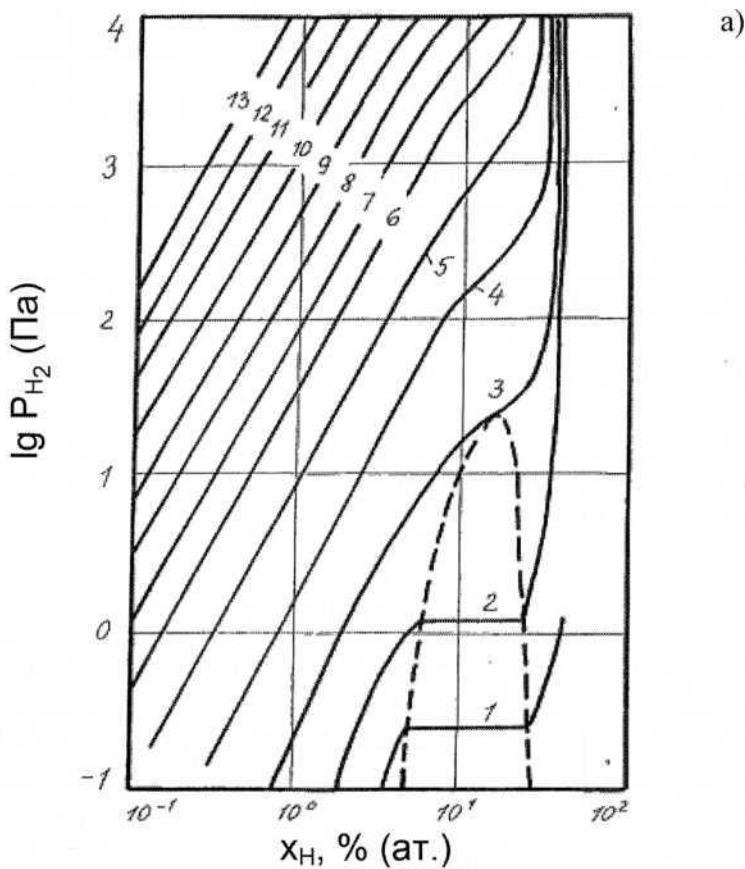


Рис. 1.32.1. Изотермы растворимости водорода в ванадии:

- а) V-VH [3]. Температура, °C: 1 – 80; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 250; 6 – 300; 7 – 350; 8 – 400; 9 – 450; 10 – 500; 11 – 600; 12 – 700; 13 – 800;
б) VH-VH₂ [4]. Температура, °C: 1 – 40; 2 – 54; 3 – 67; 4 – 78; 5 – 100

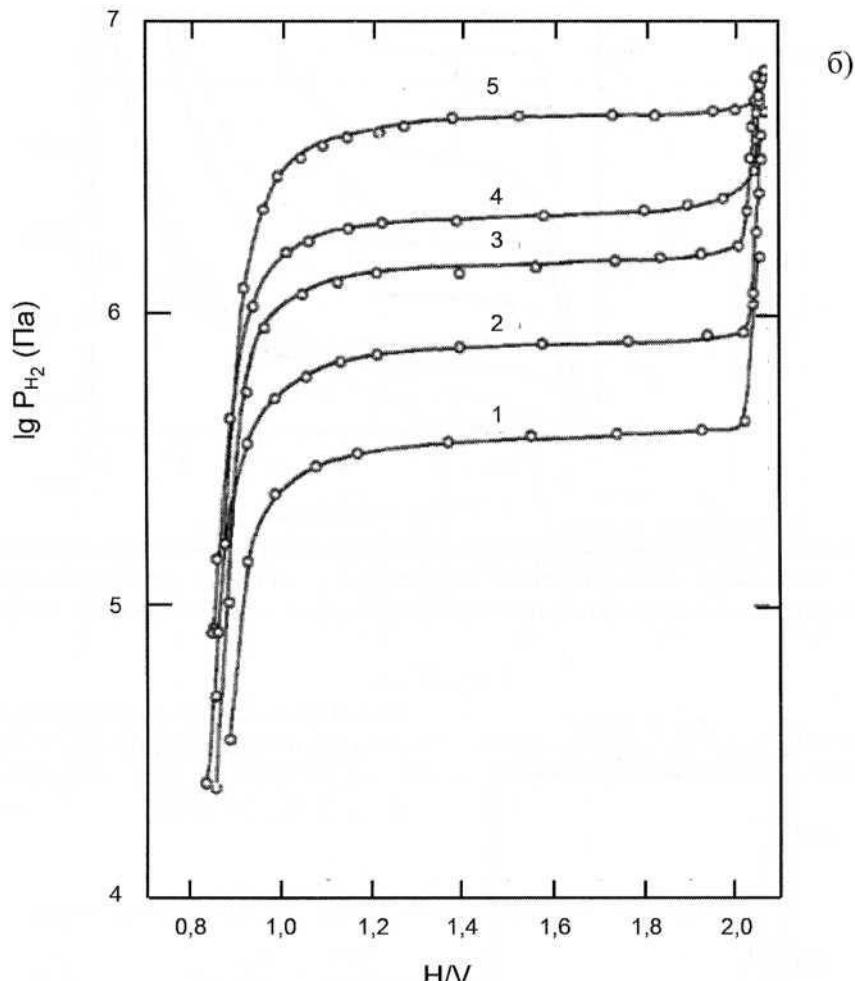


Рис. 1.32.1 (окончание)

Проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе ванадий – водород при высокой [6] и низкой [7] температуре показаны на рис. 1.32.4 и рис. 1.32.5, соответственно.

Изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы V–H описаны в [1].

На рис. 1.32.6 изображена P – T -диаграмма состояния системы V–H. Здесь присутствуют три точки четырехфазных равновесий: 4 ($\epsilon \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \delta \leftrightarrow \Gamma$), 5 ($\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \epsilon \leftrightarrow \Gamma$) и 10 ($\gamma \leftrightarrow \xi \leftrightarrow \alpha' \leftrightarrow \Gamma$).

На рис. 1.32.7 и рис. 1.32.8 приведены два варианта диаграмм состояния системы ванадий – водород I типа, по осям которых отложены

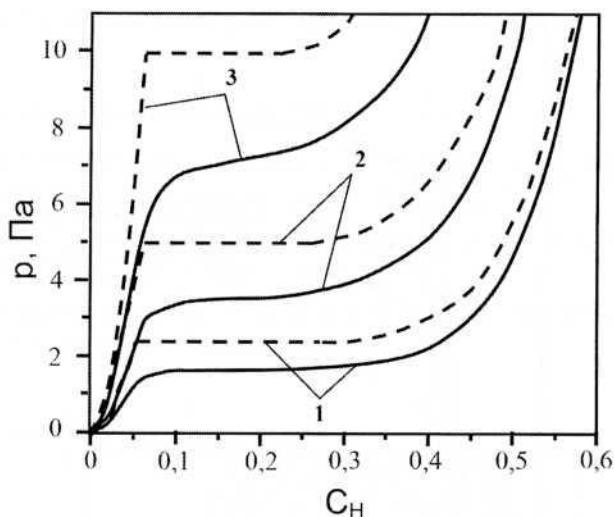


Рис. 1.32.2. Расчетные изотермы растворимости водорода в металлическом ванадии, находящемся в ненапряженном (штриховые линии) и двухосно-напряженном состоянии (сплошные линии) при температурах, К: 1 – 383; 2 – 393; 3 – 403 [5]

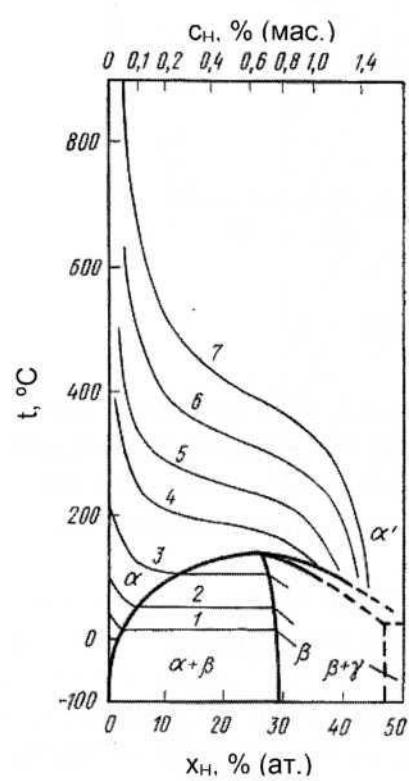


Рис. 1.32.3. Изобары растворимости водорода в ванадии. Давление, Па: 1 – $1,33 \cdot 10^3$; 2 – $1,33 \cdot 10^2$; 3 – $1,33$; 4 – 133 ; 5 – $1,33 \cdot 10^3$; 6 – $1,33 \cdot 10^4$; 7 – 10^5 [3]

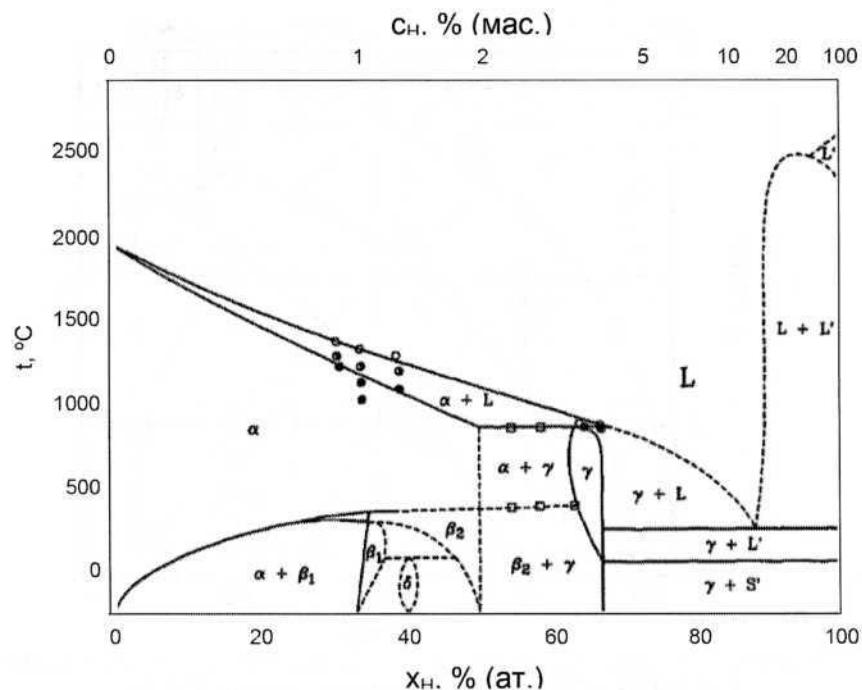


Рис. 1.32.4. Фазовая диаграмма ванадий – водород при высоком давлении (~5 ГПа) [6].
 ○ — жидкость, ● — твердая фаза, ⓠ — жидкость + твердая фаза, □ — инвариантное равновесие

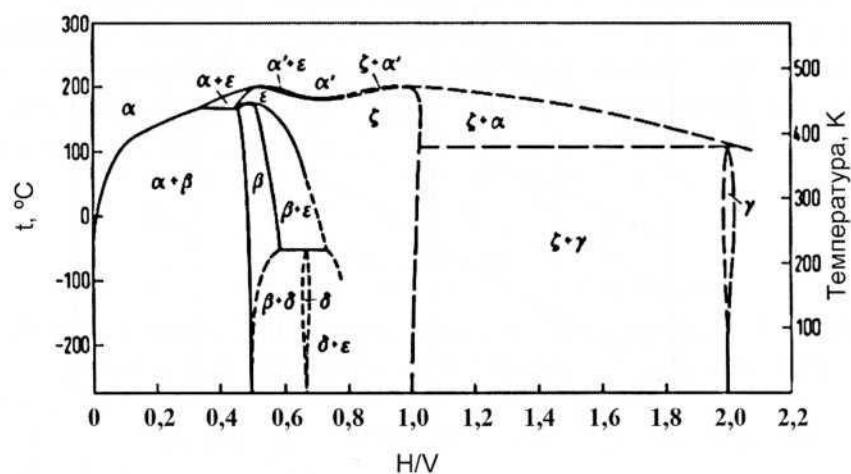
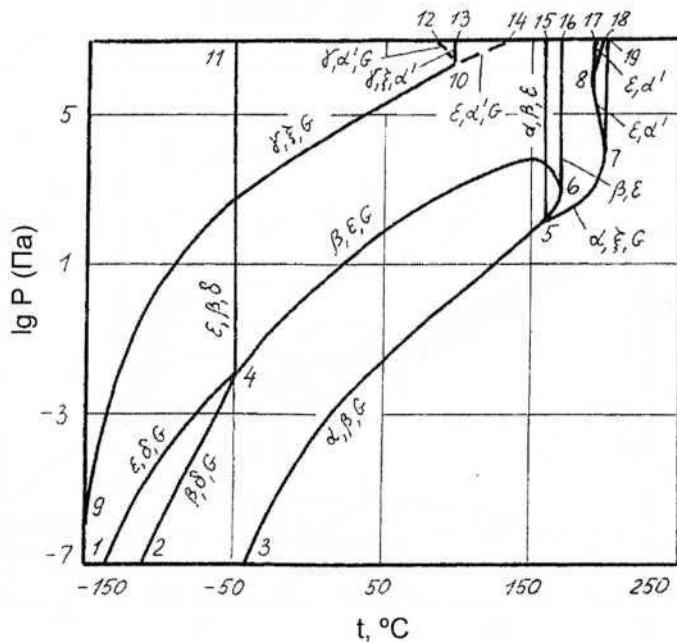
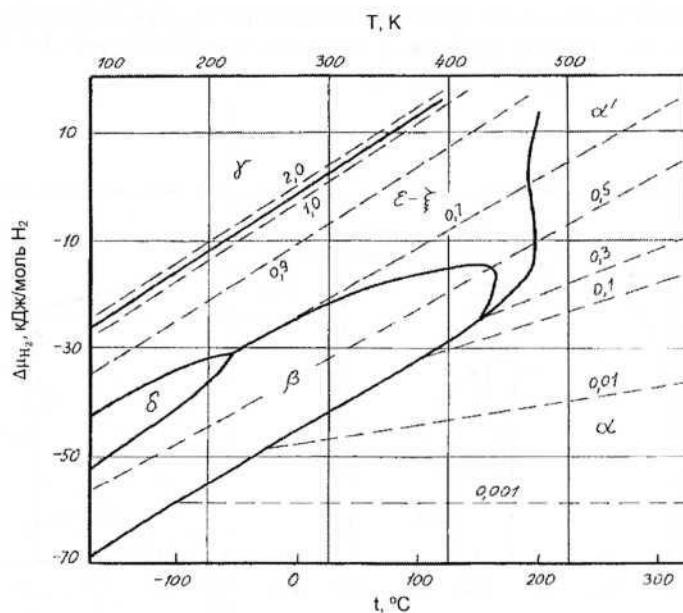


Рис. 1.32.5. Проекции линий максимальной растворимости водорода в ванадии на плоскость температура – состав [7]

Рис. 1.32.6. P - T -диаграмма состояния системы V–H [1]Рис. 1.32.7. $\Delta\mu_{H_2}$ - T -диаграмма состояния системы V–H [8]. $\Delta\mu_{H_2} = RT \ln p_{H_2}$ (10^5 Па). Пунктиром обозначены изоконцентрационные линии, числа над ними – значения x в формуле VH_x .

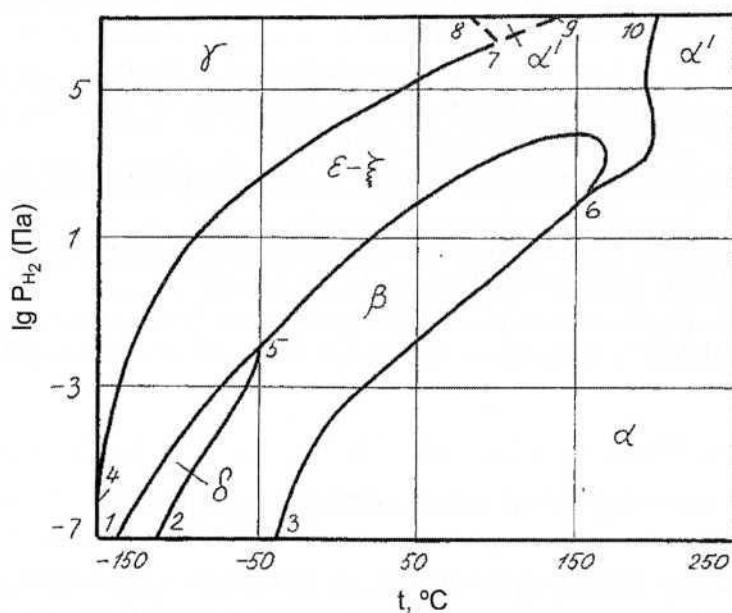


Рис. 1.32.8. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы V–H при $P_{\text{общ}} \geq 10^7$ Па [1]

два интенсивных параметра: в первом случае – температура и химический потенциал водорода μ_{H_2} , во втором – температура и парциальное давление водорода p_{H_2} . Диаграммы отличаются только масштабом по оси ординат. На обеих обозначены равновесные области существования конденсированных фаз. Первая из них более информативна, поскольку содержит сведения о составах находящихся в равновесии фаз, вторая более удобна для практического использования.

Литература

1. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Vol. 1. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
2. Мазаев А. А., Аварбэ Р. Г. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1974, № 4. С. 91–94.
3. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б. В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.

4. Reilly J.J. Wiswall R.H. The higher hydrides of vanadium and niobium // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9, № 7. P. 1678–1682.
5. A. Kosogor, B. Hjörvarsson, V.A. L'vov, M. Wolff. Landau theory for the phase transitions of interstitial hydrogen in strained vanadium // Phys. Rev. B. 2014. Vol. 89, № 1. Art. № 014207. Publ. 31 Jan. 2014.
6. Okamoto H. H-V (Hydrogen-Vanadium) // J. Phase Equilibria. 1992. Vol. 13, № 6. P. 679.
7. Schober T., Pesch W. The systemsvanadium-hydrogen andvanadium-deuterium // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1979. Bd. 114, S. 21–28.
8. Oates W.A., Kuji T., Flanagan T.B. Hydrogen potential-temperature diagrams for V-H, Nb-H and Ta-H Systems // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 105, № 2. P. 333–338.

1.33. Система ниобий – водород

При высоких температурах в системе Nb–H существует очень широкая область α – α' -твердых растворов водорода в ниобии. При температуре ниже 150 °C и особенно ниже –50°C твердые растворы распадаются с образованием β -, η -, ε -, λ -, μ -, ν -, ξ -, ι -, γ - и δ -гидридов. Состав и структура некоторых гидридных фаз приведены в таблица 1.33.1.

Таблица 1.33.1
Состав и структура гидридных фаз системы ниобий – водород [1]

Фаза	Содержание водорода, % (ат.)	Структура (по Пирсону)	Прототип
α, α'	0–47	$cI2$	W
β	42–51	$oP8$	—
ε	~42	$oP28$	—
δ	~67	$cF12$	CaF_2

Растворимость водорода в α -фазе в пределах ее соответствия закону Сивертса [при $x_H < 5\%$ (ат.)] выражается уравнением [1]:

$$\lg x_H [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,91 + 2070 / T \quad (150\text{--}1500 \text{ }^{\circ}\text{C}).$$

Предельная растворимость водорода в ниобии [2]:

$$\lg x_{H,max} [\% (\text{ат.})] = 2,58 - 598 / T \quad (-60\text{...}+100 \text{ }^{\circ}\text{C}).$$

Растворимость водорода в ниобии при высоких температурах и давлениях водорода до 2,5 МПа представлена в таблице 1.33.2.

Для жидкого ниобия предложена следующая зависимость растворимости водорода от давления и температуры [2]:

Таблица 1.33.2
Растворимость водорода в ниобии при высоких температурах
и давлениях до 2,5 МПа [3]

Температура, °C	Растворимость водорода, % (ат.), при давлении, Па			
	1 · 10 ⁵	5 · 10 ⁵	1 · 10 ⁶	2,5 · 10 ⁶
1000	2,36	5,23	–	–
1200	1,74	3,40	4,80	–
1400	1,04	–	3,20	5,69
1600	0,87	–	2,57	3,94
1800	0,66	1,25	–	–
2000	0,50	1,08	–	–

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,00 + 1620 / T \quad (2600-2820 \text{ °C}).$$

Изотермы растворимости водорода при различных температурах и давлениях по данным работ [4–6] показаны на рис. 1.33.1 (а – в).

Константы температурной зависимости равновесного давления водорода $\lg p_{H_2} (\text{Па}) = A/T + B$ над α -растворами приведены в таблице 1.33.3 [7].

На рис. 1.33.2 [8] приведена проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав, а на рис. 1.33.3 – $P-T$ -диаграмма состояния системы ниобий – водород [1]. На последней диаграмме при температуре выше -50 °C присутствуют всего две точки четырехфазных равновесий: 23 ($\alpha \leftrightarrow \alpha' \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \Gamma$) и 28 ($\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \delta \leftrightarrow \Gamma$). Остальные многочисленные безвариантные позиции имеют место при температуре ниже -150 °C и соответствуют равновесию различных сочетаний низкотемпературных гидридных фаз с водородом. В работе [1] обсуждены различные изобарные и изотермические сечения этой диаграммы состояния.

Таблица 1.33.3
Константы уравнения $\lg p_{H_2} = -A/T + B$ (p , Па; Т, К) для температурной зависимости равновесного давления водорода над α -растворами [7]

Состав твердого раствора (H/Nb)	A	B	Состав твердого раствора (H/Nb)	A	B
0,01	3478	6,958	0,30	4149	10,155
0,02	3592	7,615	0,40	4301	10,528
0,03	3567	7,995	0,50	4424	10,890
0,05	3575	8,295	0,60	4319	11,020
0,10	3688	8,926	0,70	5005	12,795
0,20	3953	9,673	–	–	–

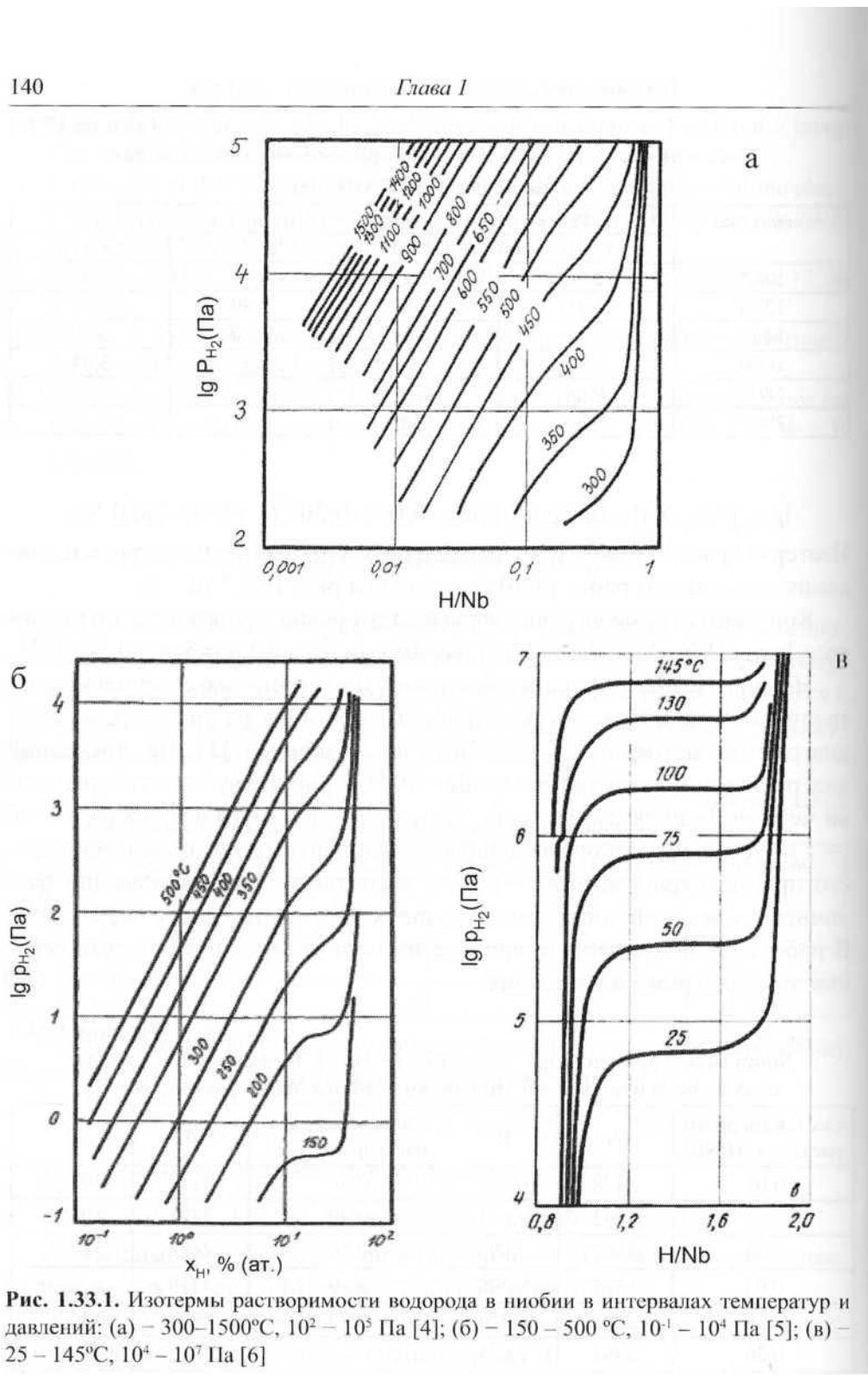


Рис. 1.33.1. Изотермы растворимости водорода в ниобии в интервалах температур и давлений: (а) – 300–1500 °C, 10^2 – 10^5 Па [4]; (б) – 150 – 500 °C, 10^{-1} – 10^4 Па [5]; (в) – 25 – 145 °C, 10^4 – 10^7 Па [6]

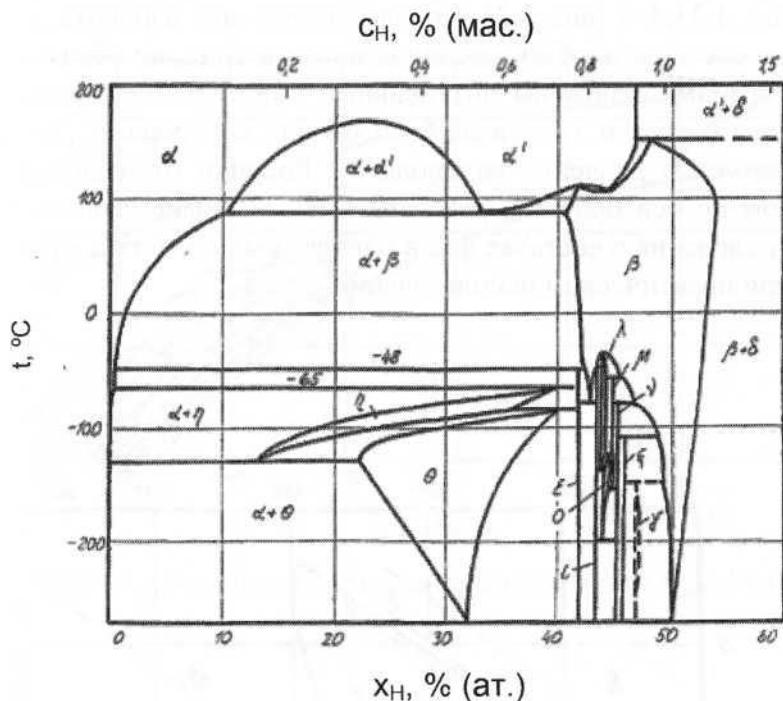


Рис. 1.33.2. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость T - x в системе иттрий – водород [8]

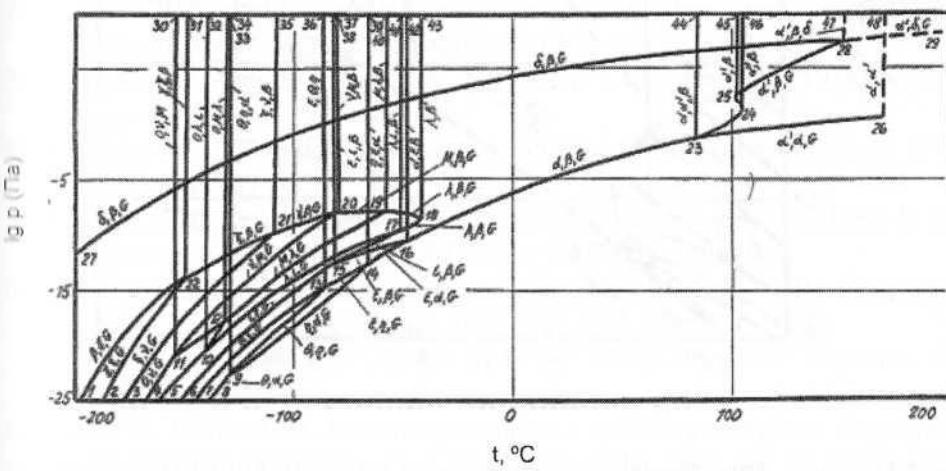


Рис. 1.33.3. P - T -диаграмма состояния системы ниобий – водород [1]

На рис. 1.33.4 и рис. 1.33.5 представлены два варианта диаграмм состояния системы ниобий – водород первого типа, по обеим осям координат которых отложены интенсивные свойства. На первом рисунке это температура и химический потенциал водорода μ_{H_2} , на втором – температура и давление водорода p_{H_2} . Рисунки отличаются только масштабом по оси ординат, рис. 1.33.4 более информативен, так как содержит сведения о составах фаз в однофазных областях, а рис. 1.33.5 удобен при практическом использовании.

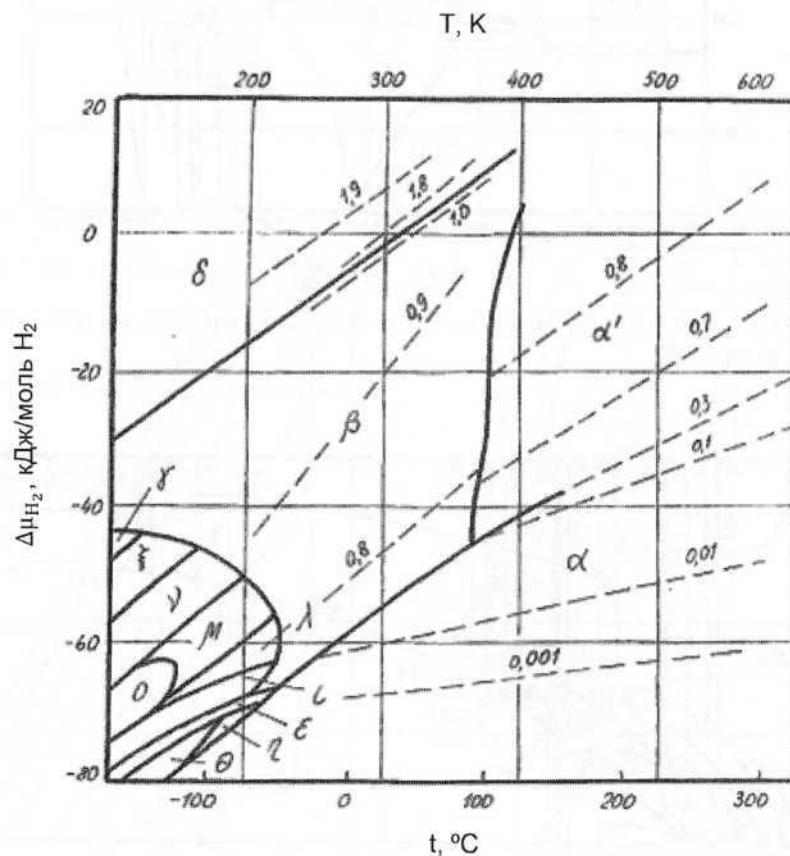


Рис. 1.33.4. $\Delta\mu_{H_2}$ -T-диаграмма состояния системы Nb–H [9]. $\Delta\mu_{H_2} = RT \ln p_{H_2} (10^5 \text{ Па})$. Пунктиром обозначены изоконцентрационные линии, числа над ними – значения x в формуле NbH_x .

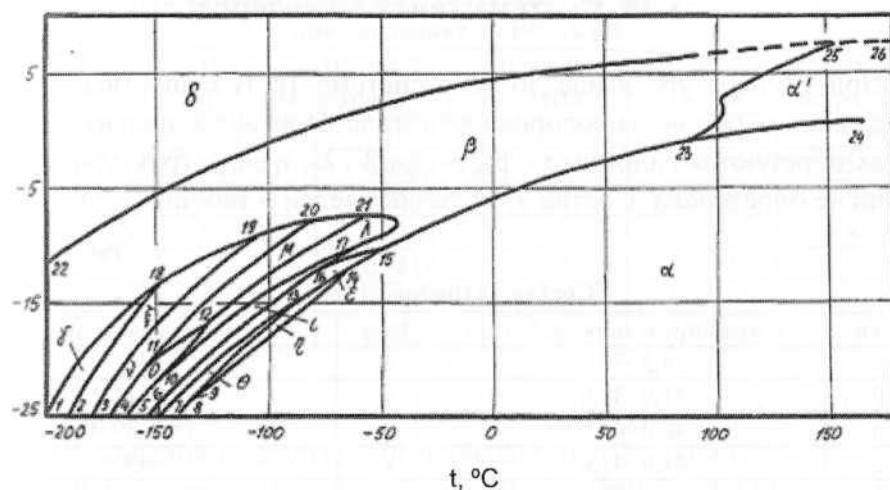


Рис. 1.33.5. P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Nb–Н при $P_{\text{общ}} \geq 10^7$ Па [1]

Литература

- Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
- Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
- Мазаев А.А., Аварбэ Р.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1974, № 4. С. 91–94.
- Komjathy S. The niobium-hydrogen system // J. Less-Common Metals. 1960. Vol. 2. № 6. P. 405–483.
- Fujita K., Huang Y.C., Tada M. The studies on the equilibria of Ta-H, Nb-H, and V-H systems // J. Jpn. Inst. Met. 1979. Vol. 43, № 7. P. 601–610.
- Kuji T., Oates W.A. Thermodynamic properties of Nb–Н alloys II : The β and δ phases // J. Less-Common Metals. 1984. Vol. 102, № 2. P. 261–271.
- Albrecht W.M., Goode W.D., Mallett M.W. // J. Electrochem. Soc. 1959. Vol. 106, № 11. P.981–986.
- Köbler U., Welter J.-M. Low temperature susceptibility and phase diagrams of the Nb–Н and Ta–Н systems // J. Less-Common Met. 1982. Vol. 84. P. 225–235.
- Oates W.A., Kuji T., Flanagan T.B. Hydrogen potential-temperature diagrams for V–Н, Nb–Н and Ta–Н Systems // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 105, № 2. P. 333–338.

1.34. Система tantal – водород

При температуре выше 50 °C в системе Ta–H существуют только твердые α – α' -растворы водорода в tantalе. При более низких температурах образуются гидриды ε -, β -, δ -, ξ -, ϑ -, λ -, η -, ι -, структура которых точно не определена. Состав этих фаз приведен в таблица 1.34.1 [1].

Таблица 1.34.1

Состав гидридов tantalа

Фаза	Содержание водорода, % (ат.)	Фаза	Содержание водорода, % (ат.)
ε	28,3–36,7	ν	~46
β	31,9–38,9	γ	44,0–44,2
δ	40,0–44,1	η	37,6–39,9
ξ	41,6–41,8	ι	~43
ϑ	35,1–39,5	–	–

Растворимость водорода в tantalе в интервале концентраций до 10% (ат.) зависит от температуры следующим образом [2]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,6 + 1900 / T \quad (100\text{--}500 \text{ }^{\circ}\text{C}).$$

Предельная растворимость водорода в tantalе [2]:

$$\lg x_{H,max} [\% \text{ (ат.)}] = 5,3 - 1180 / T + (-100\text{...}0 \text{ }^{\circ}\text{C}),$$

$$\lg x_{H,max} [\% \text{ (ат.)}] = 2,37 - 395 / T + (-200\text{...}-50 \text{ }^{\circ}\text{C}).$$

Растворимость водорода в tantalе при высоких температурах приведена в таблице 1.34.2 (давление до 10^7 Па) и таблице 1.34.3 (давление до 10^8 Па) [3].

Таблица 1.34.2

Растворимость водорода в tantalе (V_H , см³/100 г) при температурах 1300–2500 °C и давлениях 10^5 – 10^7 Па [3]

Давление, Па	V_H , см ³ /100 г, при температурах, °C							
	1300	1400	1500	1600	1700	1800	2100	2500
$1 \cdot 10^5$	97	85	74	65	57	50	30	15
$1 \cdot 10^6$	306	260	216	180	168	152	–	–
$2,5 \cdot 10^6$	501	440	–	308	282	261	–	72
$5,0 \cdot 10^6$	673	574	–	456	382	371	206	103
$1 \cdot 10^7$	964	–	–	–	–	479	–	–

Таблица 1.34.3

**Растворимость водорода в tantalе(Н/Та, моль Н/моль Та)
при давлениях до 10^8 Па [3]**

Давление, МПа	Н/Та, моль Н/моль Та, при температуре, °С		Давление, МПа	Н/Та, моль Н/моль Та, при температуре, °С	
	622	679		622	679
0,1	0,759	0,0605	30	–	0,5622
1,0	–	0,2508	40	0,6350	0,5860
2,5	0,3950	0,3360	50	–	0,5870
5,0	–	0,3812	60	0,6714	–
10	0,5118	0,4673	75	–	0,6110
20	–	0,5262	100	0,7186	–

Константы температурной зависимости [$\lg p_{H_2}$ (Па) = $-A/T+B$] равновесного давления водорода над а-твердыми растворами его в tantalе для разных значений Н/Та представлены в таблице 1.34.4 [3].

Таблица 1.34.4

**Константы температурной зависимости равновесного давления водорода
 $\lg p_{H_2}$ (Па) = $-A/T+B$ для а-тврдых растворов с разными значениями Н/Та**

H/Ta	A	B	H/Ta	A	B
0,05	3480	8,38	0,25	3800	10,26
0,10	3620	9,12	0,30	3960	10,89
0,15	3860	9,81	0,33	4020	11,38
0,20	3740	9,90	–	–	–

Изотермы растворимости водорода в tantalе при различных температурах приведены на рис. 1.34.1 (150–500 °С, [4]), рис. 1.34.2 (84–162 °С, [5]) и рис. 1.34.3 (-78...+70 °С, [5]).

На рис. 1.34.4 изображена проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав, а на рис. 1.34.5 Р–Т-диаграмма состояния системы tantal – водород [3]. На последней диаграмме семь точек четырехфазных равновесий: 3 ($\delta \leftrightarrow \eta \leftrightarrow \xi \leftrightarrow \Gamma$); 8 ($\xi \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \delta \leftrightarrow \Gamma$); 7 ($\beta \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \delta \leftrightarrow \Gamma$); 9 ($\delta \leftrightarrow \lambda \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \Gamma$); 11 ($\alpha \leftrightarrow \varepsilon \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \Gamma$); 10 ($\beta \leftrightarrow \xi \leftrightarrow \delta \leftrightarrow \Gamma$) и 14 ($\alpha' \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \delta \leftrightarrow \Gamma$).

Два типа диаграмм первого рода системы Та–Н, по осям которых отложены по два интенсивных параметра, представлены на рис. 1.34.6 и рис. 1.34.7. На обоих рисунках обозначены границы существования однфазных областей. Рис. 1.34.6 дополнительно содержит информацию о составе равновесных фаз в областях гомогенности, а рис. 1.34.7 удобен для практического использования.

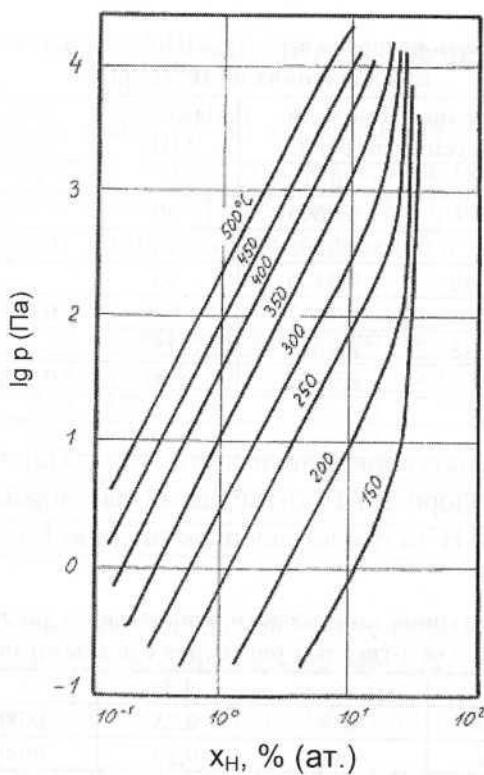


Рис. 1.34.1. Изотермы растворимости водорода в тантале в интервале температур от 150 до 500 °C [4]

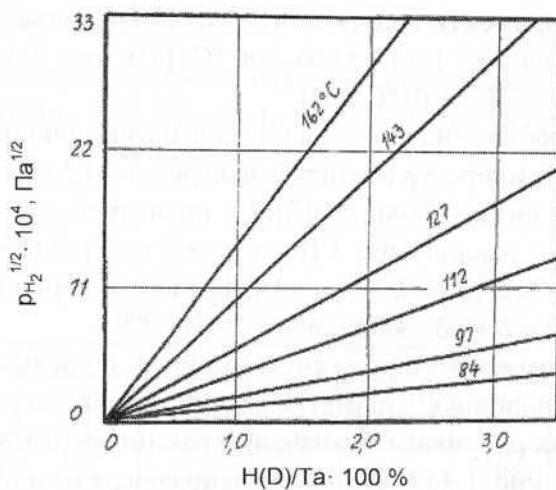


Рис. 1.34.2. Изотермы растворимости водорода в тантале в интервале температур от 84 до 162 °C [5]

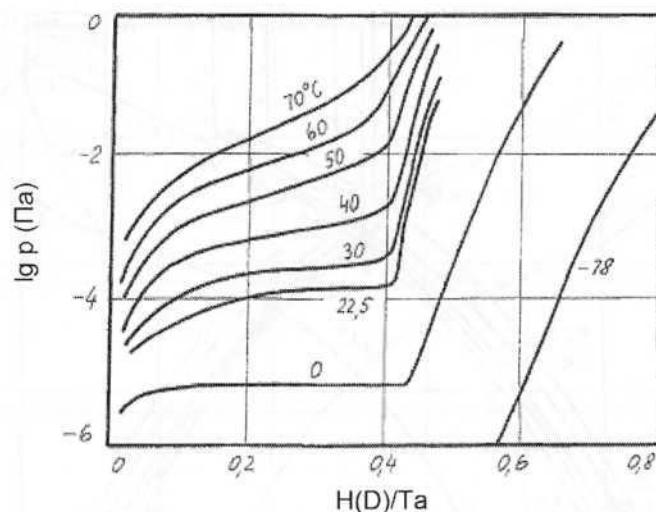


Рис. 1.34.3. Изотермы растворимости водорода в тантале в интервале температур от 78 до 70 °C [5]

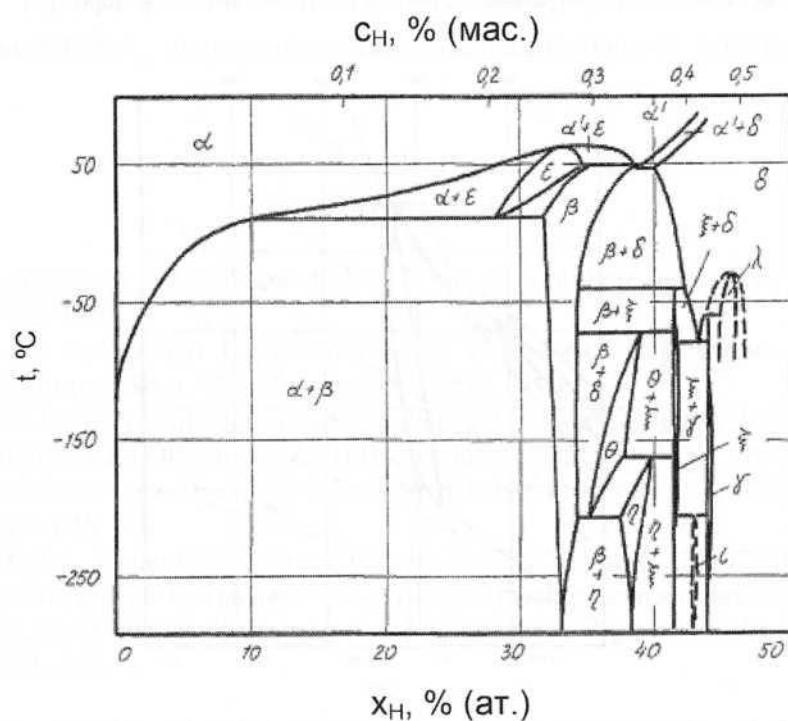
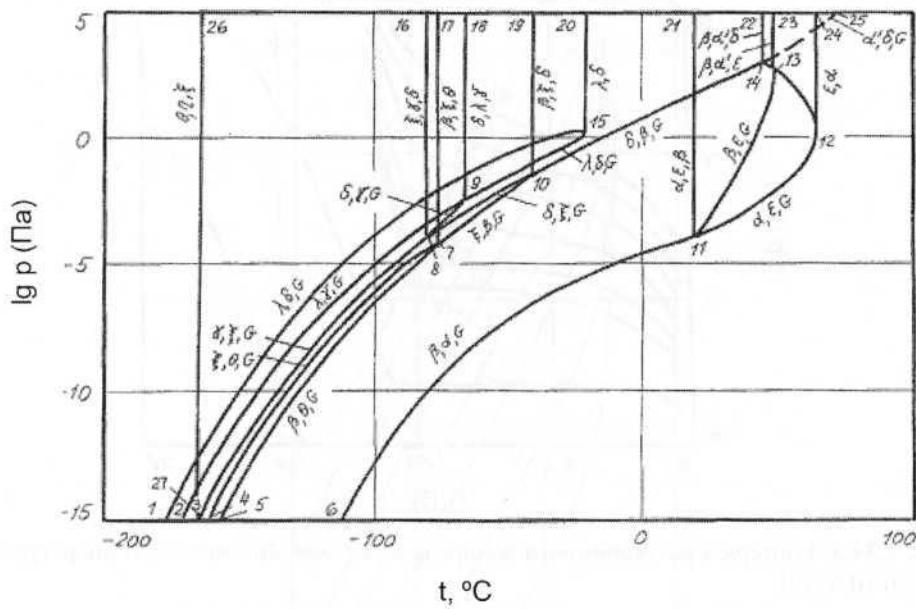
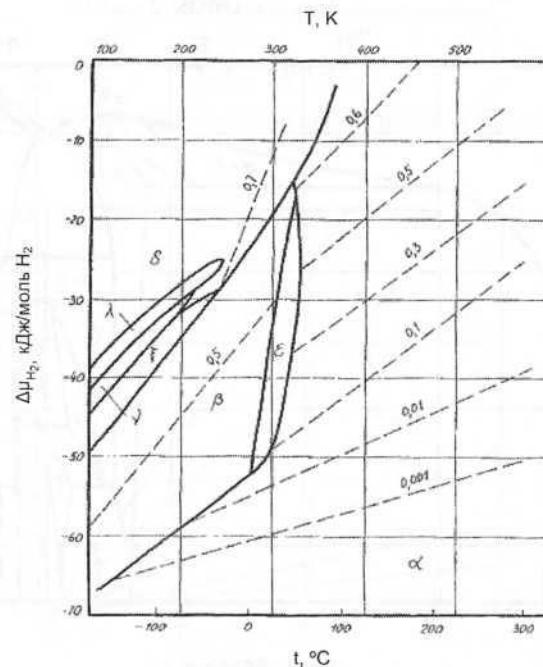


Рис. 1.34.4. Проекции линий максимальной растворимости на плоскость T - x в системе тантал – водород [3]

Рис. 1.34.5. P - T -диаграмма состояния системы tantal – водород [3]Рис. 1.34.6. $\Delta\mu_{\text{H}_2}$ - T -диаграмма состояния системы Та-H [6]. $\Delta\mu_{\text{H}_2} = RT \ln p_{\text{H}_2} (10^5 \text{ Па})$. Пунктиром обозначены изоконцентрационные линии, числа над ними – значения x в формуле TaH_x

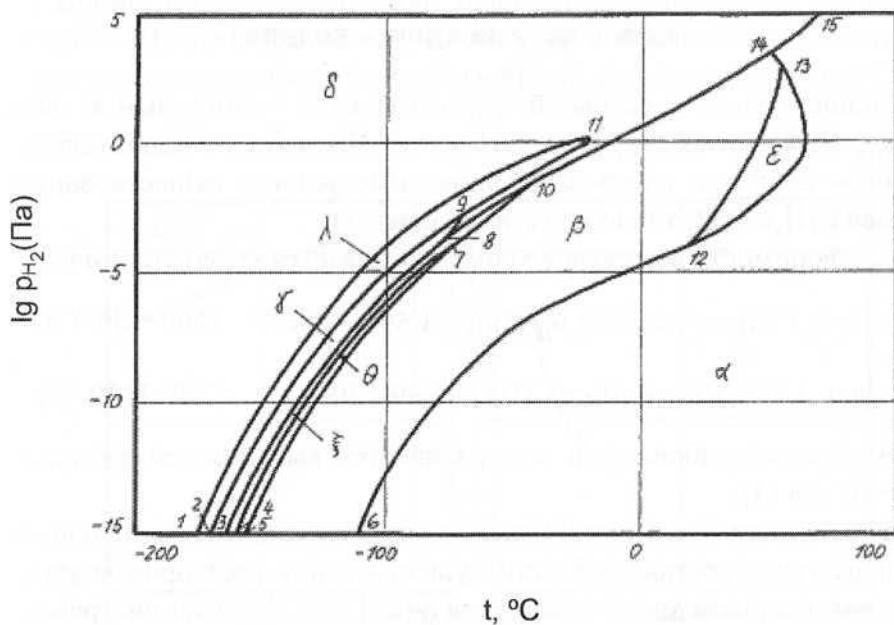


Рис. 1.34.7. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Та–Н при $P_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па [3]

Литература

1. San-Martin A., Manchester F.D. // J. Phase Equilibria. 1991. Vol. 12, № 3. P. 332–343.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под. ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
3. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
4. Kinichirou Fujita, Huang Y.C., Tada M. // J. Jap. Inst. Met. 1979. Vol. 43, № 7. P. 601–610.
5. Pryde J.A., Tsong I.S.T. // Trans. Faraday Soc. 1971. Vol. 67. P. 297–304.
6. Oates W.A., Kuji T., Flanagan T.B. Hydrogen potential-temperature diagrams for V-H, Nb-H and Ta-H Systems // J. Less-Common Met. 1985. Vol. 105, № 2. P. 333–338.

1.35. Система хром – водород

Гидрид хрома с условной формулой CrH , гомогенный в области $\text{CrH}_{0,93} - \text{CrH}_{1,00}$, имеет структуру $h14$, анти-NiAs. Он стабилен только при высоком давлении водорода. Равновесные условия существования гидридов CrH_2 и CrH_3 точно не установлены [1].

Растворимость водорода в хроме описывается уравнениями [2]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,59 - 1330 / T \quad (500 - 730 \text{ }^{\circ}\text{C}),$$

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 1,99 - 3000 / T \quad (730 - 1130 \text{ }^{\circ}\text{C}).$$

В первом приближении закон Сивертса выполняется до давления $p_{H_2} = 10^7 \text{ Па}$ [3].

Участок проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в области существования растворов водорода в твердом и жидкоком хроме показан на рис. 1.35.1. На этой диаграмме нарисованы также две изобары растворимости водорода: при 0,1 и 10 МПа

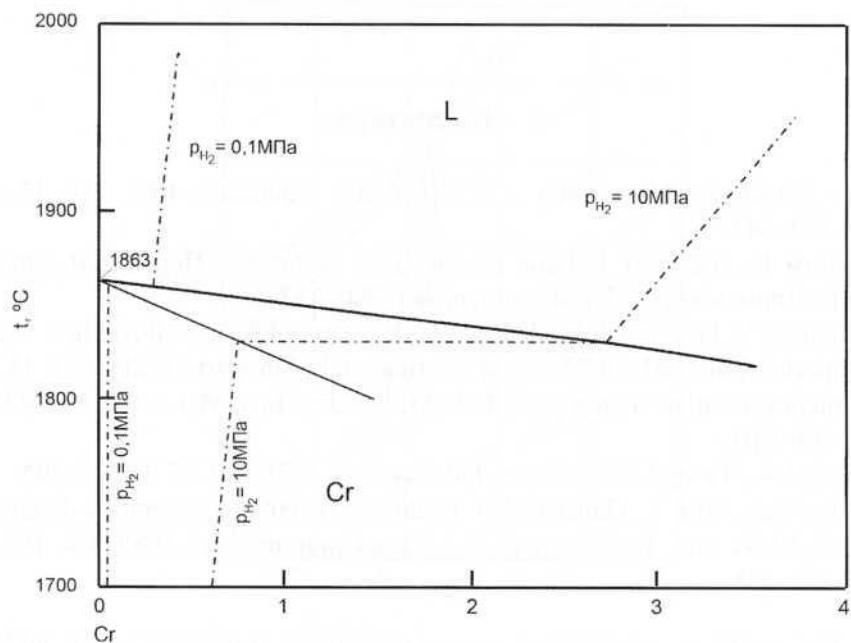


Рис. 1.35.1. Участок проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав системы Cr – H [4]

[4]. А на рис. 1.35.2 [1] изображен участок p_{H_2} – T -диаграммы состояния системы Cr–Н, где обозначены области существования конденсированных фаз: твердого раствора водорода в хроме, расплава и гидрида CrH.

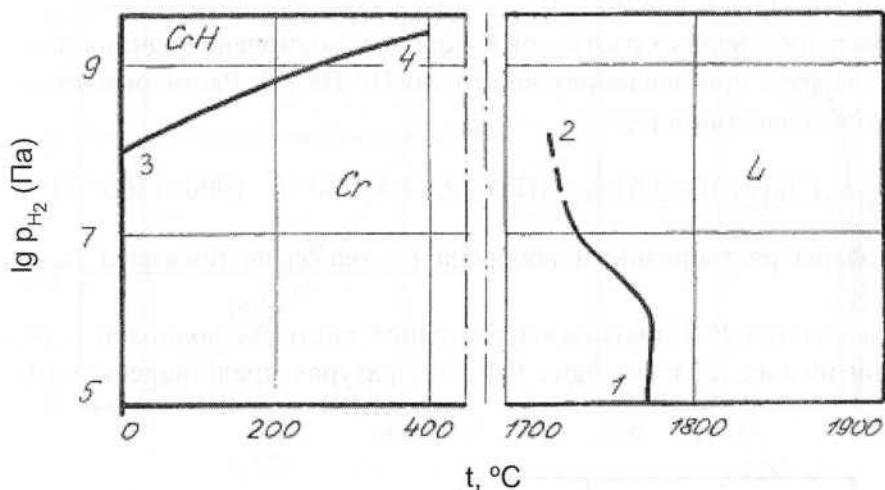


Рис. 1.35.2. P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы Cr – Н ($P_{\text{обн}} \geq 10^{10}$ Па) [1]

Литература

- Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Vol. 1. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 920 p.
- Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; Под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
- Шаповалов В.И., Сердюк Н.П., Долженков В.И. // ДАН СССР. Сер. А. Физ.-мат. техн. науки. 1981. № 3. С. 87–89.
- Venkatraman M., Neumann J.P. The Cr–Н (chromium-hydrogen) system Journal of Phase Equilibria 1991. Vol. 12, № 6. P. 672–677.

1.36. Система молибден – водород

Гидрид молибдена MoH_x (где $x = 1,06 \pm 0,04$) стабилен только при высоких давлениях водорода. Он имеет ГПУ-решетку с параметрами $a = 0,292 \text{ нм}$ и $c = 0,474 \text{ нм}$ [1].

Поведение твердых растворов водорода в молибдене подчиняется закону Сивертса при давлениях вплоть до 10^7 Па [2]. Растворимость выражается уравнением [3, 4]:

$$\lg x_H [\%(\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,87 - 2730 / T \quad (900-1500 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Изобары растворимости водорода в молибдене показаны на рис. 1.36.1 [5].

Два участка $P-T$ -диаграммы состояния системы молибден – водород при низких (а) и высоких (б) температурах представлены на рис.

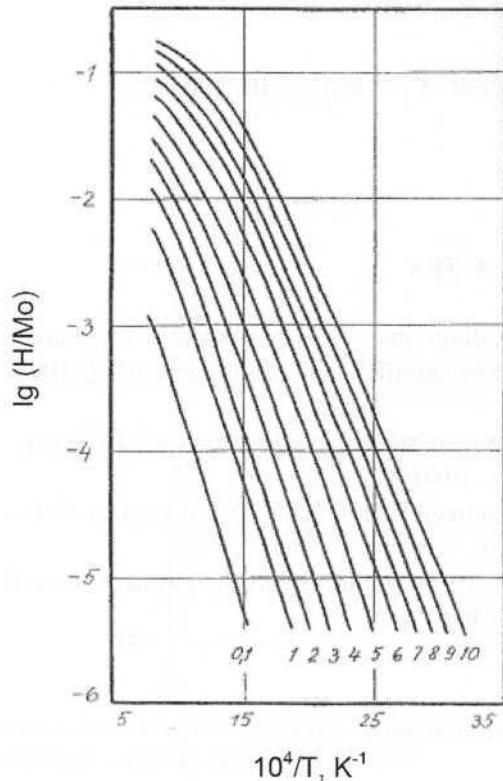


Рис. 1.36.1. Растворимость водорода в молибдене [5] (числа у кривых – давление водорода, ГПа)

1.36.2 [2, 6, 7]. Эти же диаграммы, заменив обозначение по оси ординат на $\lg p_{H_2}$ и исключив из рис. 1.36.2 (б) вертикальную линию 1–2, можно трактовать как p_{H_2} – T -диаграммы, на которых будут разграничены области существования MoH_x , Mo и расплава [2].

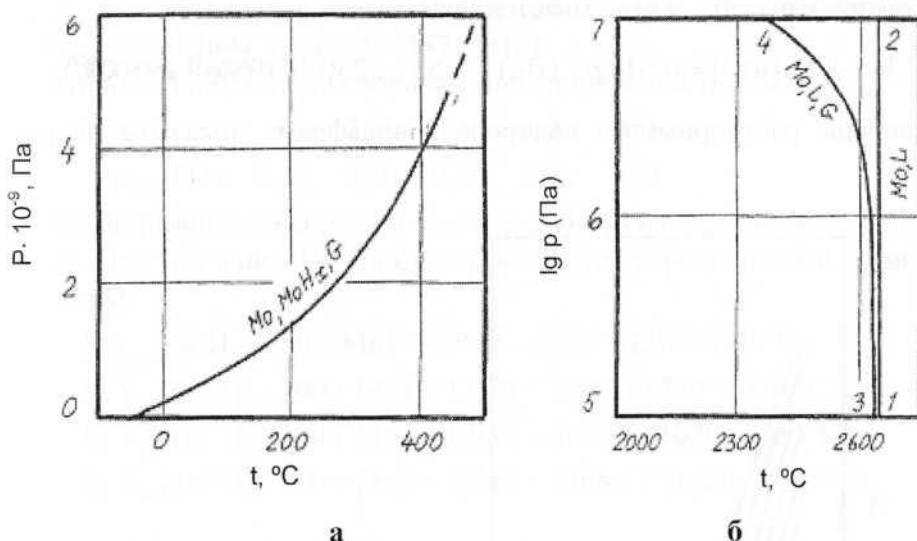


Рис. 1.36.2. P – T -диаграмма состояния системы Mo–Н при низких (а, [6]) и высоких (б, [7]) температурах

Литература

1. Белаш И.Т., Антонов В.Е., Понятовский Е.Г. // ДАН СССР. 1977. Т. 235, № 2. С. 379–380.
2. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Vol. 1. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 920p.
3. Oates, W.A., McLellan, R.B. // Scr. Metall. 1972. Vol. 6, № 5. P. 349–352.
4. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
5. Fukai Y., Sugimoto H. // Trans. JapanInst. Met. 1983. Vol. 24, № 11. P. 733–740.
6. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаш И.Т. // Успехи физ. наук. 1982. Т. 137. С. 663–705.
7. Шаповалов В.И., Куцинский В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1989. № 3. С. 194–196.

1.37. Система вольфрам – водород

В системе вольфрам – водород стабильных гидридов не обнаружено. Поведение твердых растворов при давлениях вплоть до 10^7 Па подчиняется закону Сивертса и описывается уравнением [1]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,55 - 5250 / T (900\text{--}1500^\circ\text{C}).$$

Изобары растворимости водорода в вольфраме показаны на рис. 1.37.1.

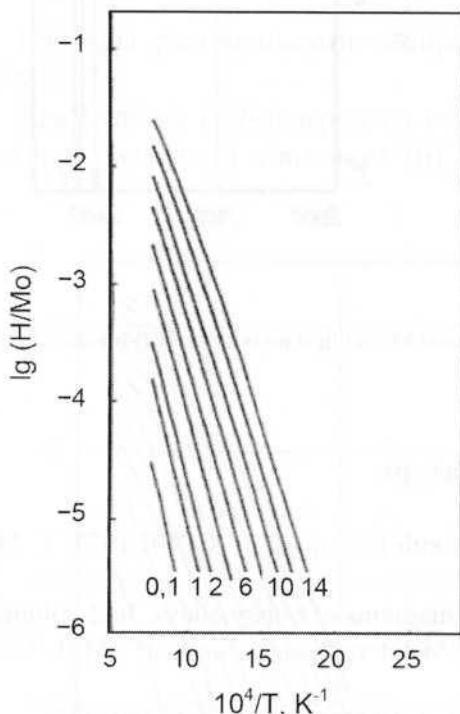


Рис. 1.37.1. Растворимость водорода в вольфраме [2] (числа у кривых – давление водорода, ГПа)

Литература

- Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
- Fukai Y., Sugimoto H. // Trans. Jap. Inst. Met. 1983. Vol. 24, № 11. P. 733–740.

1.38. Система марганец – водород

В системе Mn–H при высоком давлении водорода обнаружен один гидрид с условной формулой MnH , с областью гомогенности $\text{MnH}_{0,8} - \text{MnH}_{1,0}$ и ГПУ-структурой [1–4]. Параметры решетки, измеренные для $\text{MnH}_{0,86}$: $a = 0,2694$ нм; $c = 0,4357$ нм [5].

Равновесное давление образования гидрида составляет [1]:

$t, ^\circ\text{C}$	175	227	304	400	456
$p_{H_2}, \text{ГPa}$	0,56	0,50	0,76	0,96	1,04

Расторимость водорода в α -, β -, γ - и δ -Мn изучена в нескольких работах. При давлении 10^5 Па она описывается усредненными зависимостями [6]:

$$\begin{aligned} \lg V_H (\text{см}^3 \text{H}_2 / 100 \text{ г Mn}) &= 1,849 - 590 / T (200-720 ^\circ\text{C}), \\ \lg V_H (\text{см}^3 \text{H}_2 / 100 \text{ г Mn}) &= 1,675 - 276 / T (720-1020 ^\circ\text{C}), \\ \lg V_H (\text{см}^3 \text{H}_2 / 100 \text{ г Mn}) &= 1,952 - 584 / T (1020-1100 ^\circ\text{C}), \\ \lg V_H (\text{см}^3 \text{H}_2 / 100 \text{ г Mn}) &= 3,445 - 2766 / T (1100-1200 ^\circ\text{C}). \end{aligned}$$

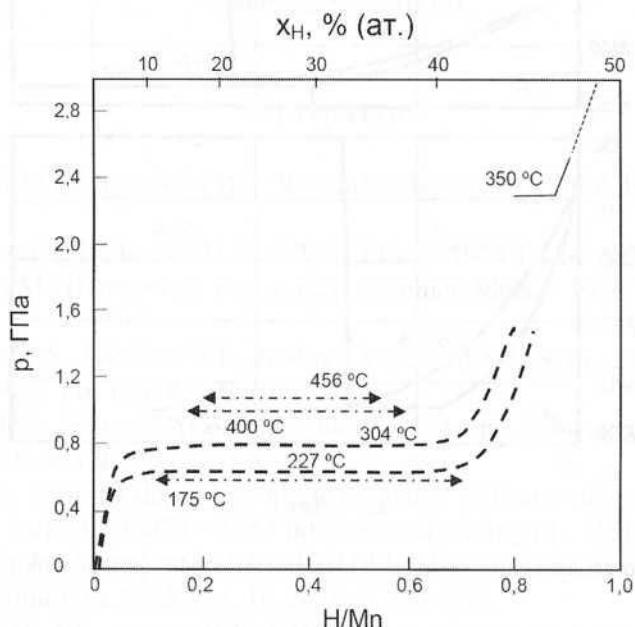


Рис. 1.38.1. Оценочные данные для изотерм в системе марганец – водород [7]

В работе [7] приведены оценочные данные для изотерм в системе марганец – водород (рис. 1.38.1).

При растворении водорода в марганце уменьшаются температуры плавления и фазовых переходов $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \gamma$, но увеличивается температура $\gamma \leftrightarrow \delta$ превращения. Влияние водорода на поведение твердых и жидких растворов марганца иллюстрирует рис. 1.38.2.

Участки $p-T$ и $p_{H_2}-T$ -диаграмм состояния системы Mn–H показаны на рис. 1.38.3 и рис. 1.38.4 [6].

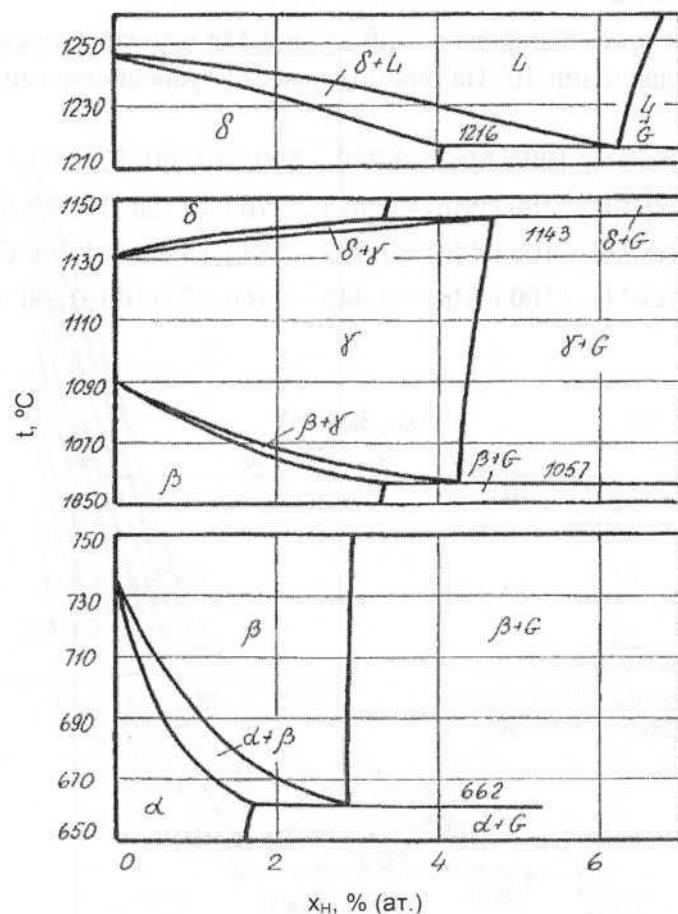


Рис. 1.38.2. Изобарное сечение системы марганец – водород при давлении $5 \cdot 10^7$ Па [8]

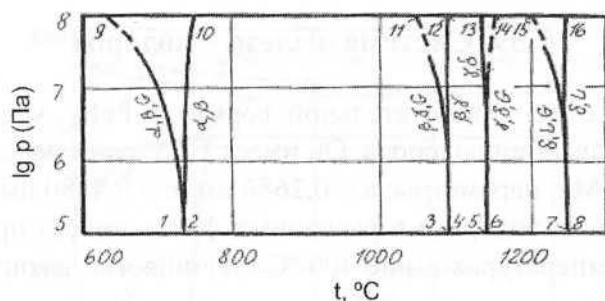


Рис. 1.38.3. Участок P - T -диаграммы состояния системы марганец – водород [6]

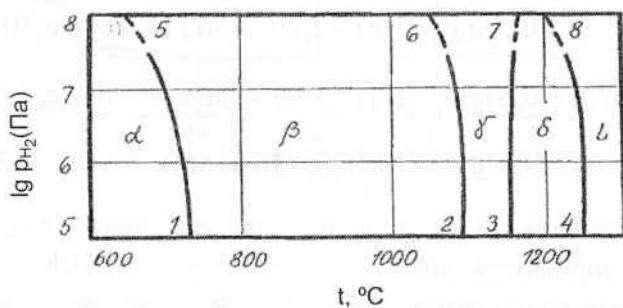


Рис. 1.38.4. Участок p_{H_2} – T -диаграммы состояния системы марганец – водород при $P_{\text{общ}} \geq 5 \cdot 10^9$ Па [5]

Литература

1. Krukowski M., Baranowski B. // Roczniki Chemii. 1975. Vol 49, № 6. P.1183–1186.
 2. Понятовский Е.Г., Белаш И.Т. // ДАН СССР. 1975. Т.224. №3. С. 607–608.
 3. Krukowski M., Baranowski B. // J. Less Common Metals. 1976. Vol 49. P. 385–398.
 4. Somenkov V.A., Glaskov V.P., Irodova A.V., Shilstein S.Sh. // J. Less Common Metals. 1987. Vol 129. P. 171–180.
 5. Антонов В.Е., Белащ И.Т., Колесников А.И. и др. // Физика твердого тела. 1991. Т. 33, № 1. С. 152–157.
 6. LevinskyY. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
 7. San-Martin A., Manchester F.D.The H-Mn (hydrogen-manganese) system // J. Phase Equilibria. 1995.Vol. 16, № 3. P. 255–262.
 8. Сердюк Н.П., Шаповалов В.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1982. № 8. С. 70–73.

1.39. Система железо – водород

Гидрид железа с приблизительной формулой $\text{FeH}_{0,8}$ устойчив только при высоком давлении водорода. Он имеет ГПУ-решетку со структурой $hP2$, прототип Mg , параметры: $a = 0,2686 \text{ нм}$; $c = 0,4380 \text{ нм}$ [1].

Растворимость водорода в различных фазах железа при давлениях до 10^7 Па и температурах выше 400°C подчиняется закону Сивертса и уравнениям [2]:

$$\lg x_H [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,31 - 1268 / T \quad (\alpha\text{-Fe}, 200-910^\circ\text{C}),$$

$$\lg x_H [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,89 - 1562 / T \quad (\gamma\text{-Fe}, 910-1391^\circ\text{C}),$$

$$\lg x_H [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,92 - 1504 / T \quad (\delta\text{-Fe}, 1391-1536^\circ\text{C}),$$

$$\lg x_H [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,485 - 1660 / T \quad (\text{Ж}, 1536-1700^\circ\text{C}).$$

Подробный обзор информации о растворимости водорода в железе содержится в работе [3].

На рис. 1.39.1 представлена $P-T$ -диаграмма состояния системы железо – водород, где точка 8 соответствует четырехфазному равновесию $\alpha \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \varepsilon \leftrightarrow \Gamma$, а на рис. 1.39.2 показано изобарное сечение при давлении $4 \cdot 10^7 \text{ Па}$. На рис. 1.39.3 изображена $p_{H_2}-T$ -диаграмма состояния системы [4, 5]. Здесь не обозначены линии, отделяющие ε -, γ - и δ -фазы от жидкости при высоких давлениях, ввиду отсутствия точных данных о положении этих границ.

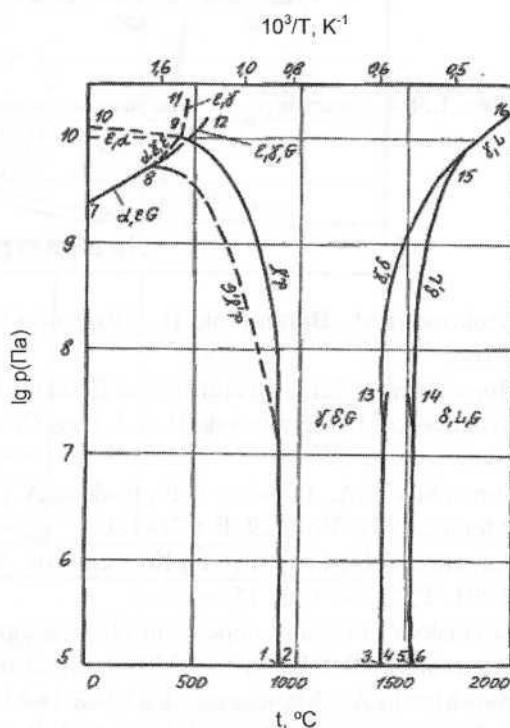


Рис. 1.39.1. $P-T$ -диаграмма состояния системы Fe–H [4, 5]

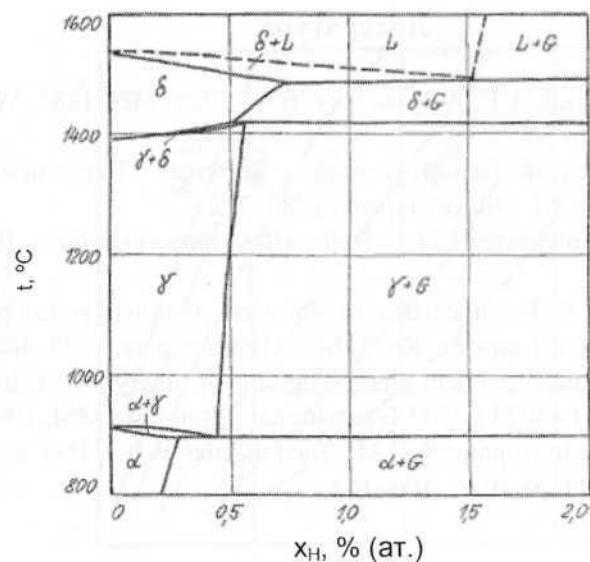


Рис. 1.39.2. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Fe–H при давлении $4 \cdot 10^7$ Па [6]

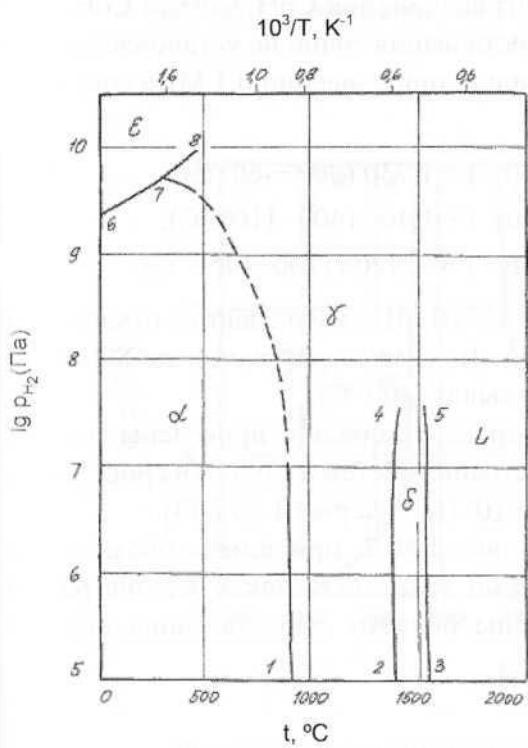


Рис. 1.39.3. P_{H_2} – T -диаграмма состояния системы железо – водород при $P_{H_2} \geq 10^{11}$ Па [5]

Литература

1. Antonov V.E., Belash I.T., Ponyatovsky E.G. // Scr. Met. 1982. Vol. 16, № 2. P. 203–208.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
3. San-Martin A., Manchester F.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. Vol. 11, № 2. P. 173–184.
4. Левинский Ю.В. $P-T$ -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.
5. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
6. Шаповалов В.И., Полторацкий П.М., Трофименко В.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1977. № 10. С. 100–103.

1.40. Система кобальт – водород

В системе Со–Н синтезированы соединения СоH, СоH₂ и СоH₃, однако условия их стабильного существования точно не установлены [1].

Растворимость водорода в кобальте при давлении 0,1 МПа составляет [2]:

$$\begin{aligned} \lg V_H (\text{см}^3 \text{H}_2 / 100 \text{ гMn}) &= -1120 / T + 1,730 \quad (300\text{--}460^\circ\text{C}), \\ \lg V_H (\text{см}^3 \text{H}_2 / 100 \text{ гMn}) &= -1110 / T + 1,400 \quad (400\text{--}1100^\circ\text{C}), \\ \lg V_H (\text{см}^3 \text{H}_2 / 100 \text{ гMn}) &= -1650 / T + 1,720 \quad (1100\text{--}1400^\circ\text{C}). \end{aligned}$$

При давлениях водорода выше 15–20 МПа наблюдаются отклонения от закона Сивертса: положительное (при температурах ниже 800 °C) и отрицательное (при температурах выше 1200 °C).

Изотермы растворимости водорода в кобальте приведены на рис. 1.40.1, участок $P-T$ -диаграммы состояния системы Со–Н – на рис. 1.40.2, а изобарное сечение при давлении 10⁸ Па – на рис. 1.40.3 [3].

Диаграмму, изображенную на рис. 1.40.2, при замене обозначения по оси ординат $\lg p$ на $\lg p_{H_2}$ можно трактовать как $p_{H_2}-T$ -диаграмму состояния, на которой разграничены области существования конденсированных фаз.

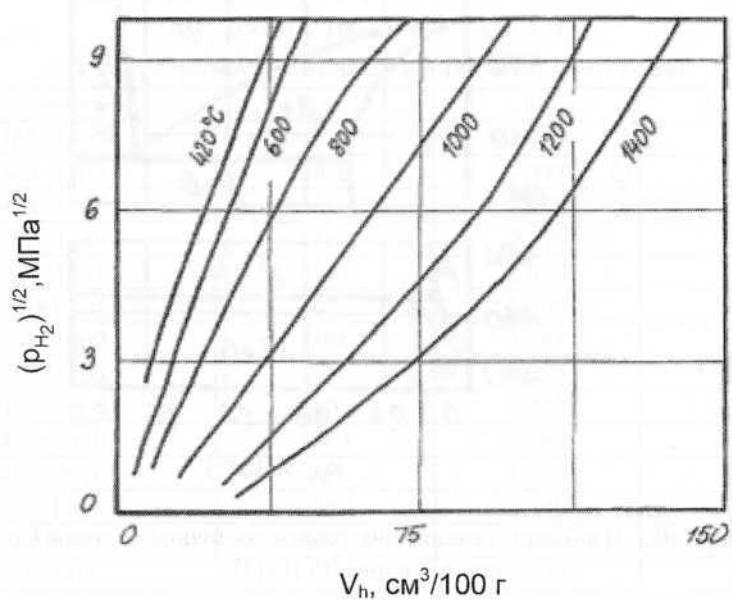


Рис. 1.40.1. Изотермы растворимости водорода в кобальте [3]

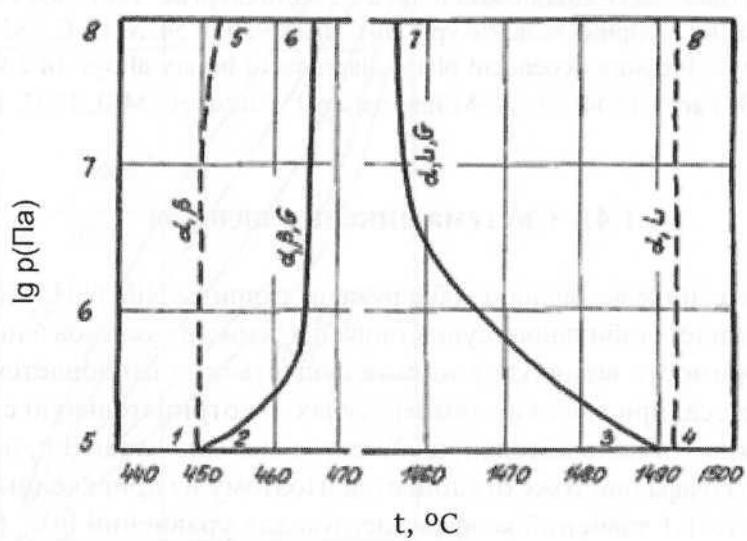


Рис. 1.40.2. P-T-диаграмма состояния системы Co-H [3]

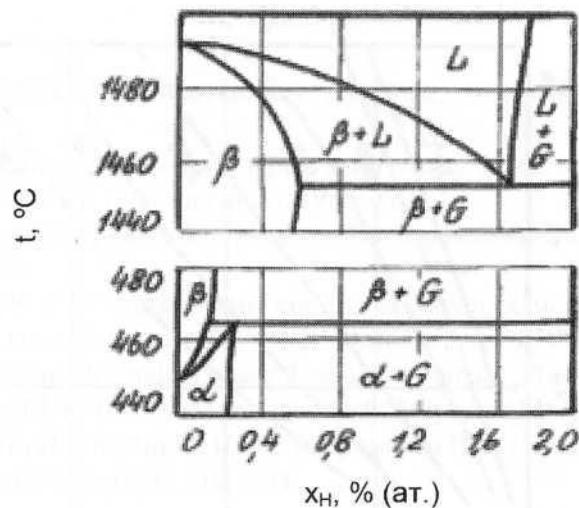


Рис. 1.40.3. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Со–Н при давлении 10^8 Па [3]

Литература

1. Константы взаимодействия металлов с газами : Справ. изд. / Я.Д. Коган, Б.А. Колачев, Ю.В. Левинский и др. М. : Металлургия, 1987. 368 с.
2. Сердюк Н.П., Чуприна А.Л. // Журн. физ. хим. 1980. Т. 54, № 11. С. 2822–2826.
3. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.41. Система никель – водород

В системе никель – водород обнаружены гидриды NiH , NiH_2 и NiH_3 , однако области их стабильного существования точно не установлены [1].

Растворимость водорода в никеле существенно отклоняется от закона Сивертса: при высоких температурах – в отрицательную сторону, а при низких – в положительную. Хотя и в меньшей степени, но от закона Вант-Гоффа она тоже отклоняется. Поэтому из приведенных ниже в таблице 1.41.1 значений коэффициентов для уравнений $\lg V_{\text{H}} (\text{см}^3 \text{H}_2 / 100 \text{ гMn}) = -A/T + B$ следует использовать те, которые в большей степени удовлетворяют конкретным условиям эксперимента.

Таблица 1.41.1

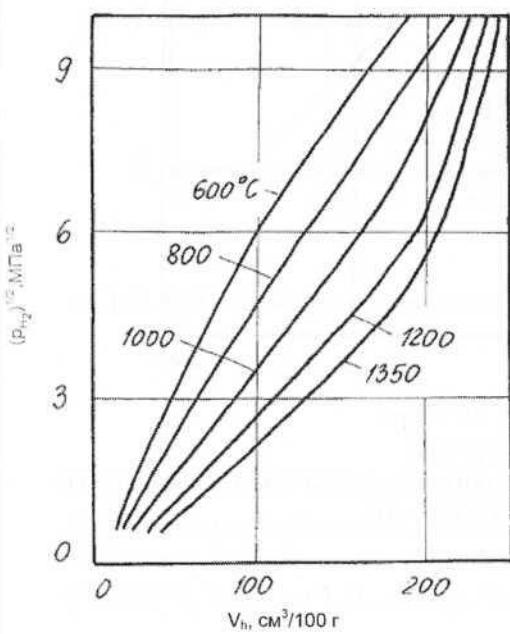
Коэффициенты температурной зависимости

$$\lg V_{\text{H}} (\text{см}^3 \text{H}_2 / 100 \text{ гMn}) = -A/T + B$$

для растворимости водорода в никеле [2] ($p = 10^5 \text{ Па}$)

Интервал температур, °C	A	B	Источник
1465–1600	1073	1,980	[3]
1523–1709	1050	1,977	[4]
1488–1627	939	1,940	[5]
1500–2730	1560	2,119	[6]
1552–1621	1177	2,070	[7]
1500–1650	985	2,190	[8]
1550–1700	939	2,181	[9]
1550–1700	455	1,884	[10]
1450–1800	1105	2,254	[11, 12]
1460–1560	1203	2,082	[13]
1480–1670	924	1,937	[14]
900–1200	1050	1,840	[15]
100–1150	1072	1,880	[11, 12]
400–600	645	1,732	[16]
20–500	810	1,807	[17]
200–1400	855	1,724	[3]
500–1400	795	1,673	[2]

Рис. 1.41.1. Изотермы растворимости водорода в никеле [2]



Изотермы растворимости водорода в никеле показаны на рис. 1.41.1[2], а расчетные изобары при давлениях 0,1–10 ГПа – на рис. 1.41.2 [18].

Участки $p-T$ - и $p_{H_2}-T$ -диаграмм состояния системы никель – водород изображены на рис. 1.41.3 и рис. 1.41.4, соответственно.

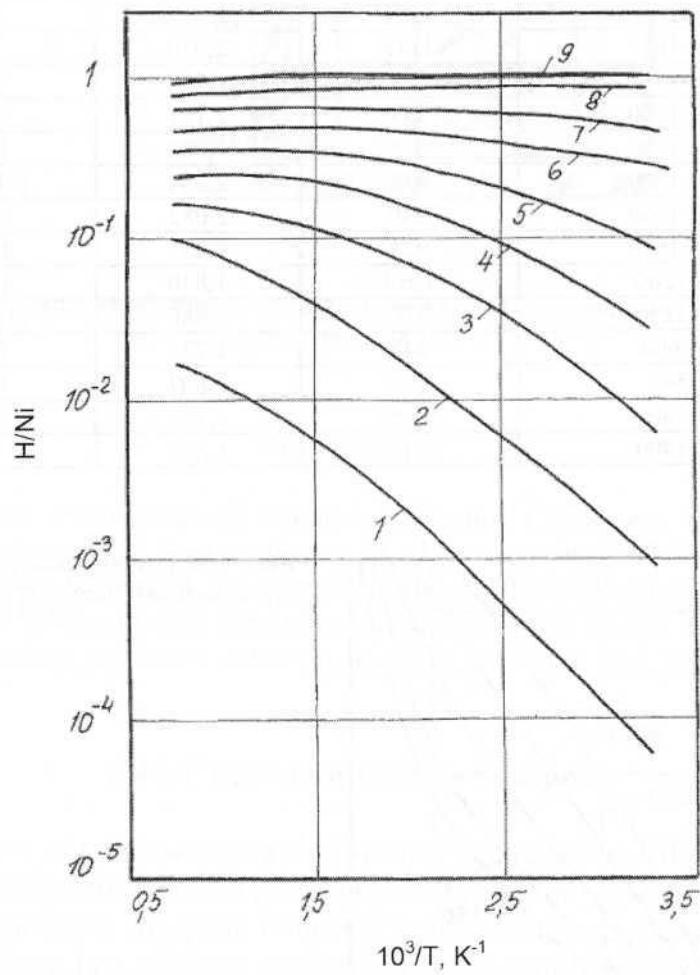
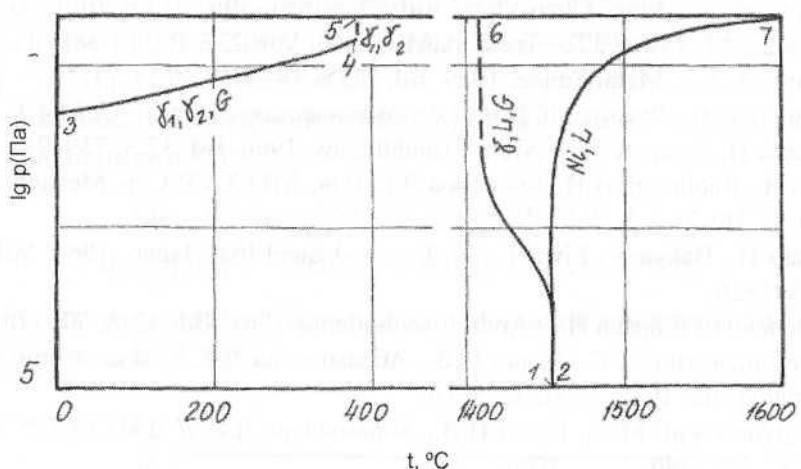
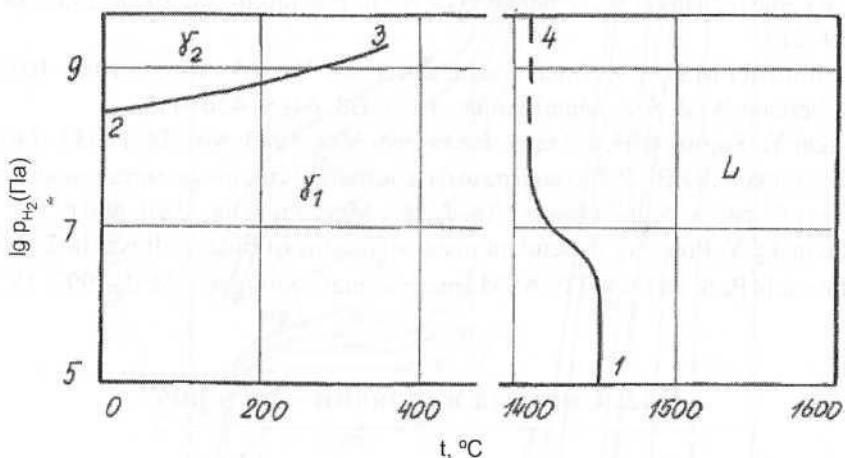


Рис. 1.41.2. Изобары растворимости водорода в никеле при высоких давлениях, ГПа [18]:
1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5; 7 – 6; 8 – 8; 9 – 10

Рис. 1.41.3. P - T -диаграмма состояния системы Ni–H [19, 20]Рис. 1.41.4. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Ni–H ($P_{\text{общ}} \geq 10^{10}$ Па) [19, 20]

Литература

1. Константы взаимодействия металлов с газами : Справ.изд. / Я.Д. Коган, Б.А. Колачев, Ю.В. Левинский и др. М. : Металлургия, 1987. 368 с.
2. Сердюк Н.П., Чуприна А.Л. // Журн. физ. хим. 1980. Т. 54, № 11. С. 2822–2826.

3. Sieverts A. // Z. Phys. Chem. 1941. Bd. 77. S. 591–595.
4. Weinstein M., Elliott J.F.// Trans. AIME. 1963. Vol. 227. P. 382–386.
5. Sieverts A. // Z. Metallkunde. 1929. Bd. 21. S. 37–46.
6. Калинюк Н.Н., Лакомский В.И. // Автоматическая сварка. 1967, № 4. С. 26–30.
7. Schenck H., Lange K.W. // Arch. Eisenhüttenw. 1966. Bd. 37. S. 739–745.
8. Приа Н., Явойский В.И., Костеров Л.Б. Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1972. № 4. С. 18–23.
9. Nozaki H., Bahya S., Fiwa T. // J. Iron and Steel Inst. Japan. 1966. Vol. 53. P. 1823–1826.
10. Schenck H., Wünsch H. // Arch. Eisenhüttenw. 1961. Bd. 32. S. 779–785.
11. Петрушевский М.С., Гельд П.В., Абрамычева Л.Е. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1977. № 10. С. 5–10.
12. Петрушевский М.С., Гельд П.В., Абрамычева Л.Е. // ДАН СССР. 1976. Т. 227. С. 337–340.
13. Левин Е.С., Костина Т.К., Петрушевский М.С. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1975, № 3. С. 67–70.
14. Schenck H., Lange K.W. // Arch. Eisenhüttenw. 1968. Bd. 39. S. 673–677.
15. Luckemeyer-Hasse L., Schenck H. // Arch. Eisenhüttenw. 1932–1933. Bd. 6. S. 209–213.
16. Armbruster M.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1943. Vol. 65, № 6. P. 1043–1054.
17. Robertson W.M. // Z. Metallkunde. 1973. Bd. 64. S. 436–443.
18. Fukai Y., Sugimoto H. // Trans. Japan Inst. Met. 1983. Vol. 24. P. 733–740.
19. Левинский Ю.В. *P-T-x*-диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 1. М. : Металлургия, 1990. 400 с.
20. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.42. Система палладий – водород

Исследованию различных аспектов взаимодействия в системе палладий – водород посвящены многие сотни опубликованных работ, обзоры которых можно найти, например, в трудах [1–6].

Твердые растворы подчиняются закону Сивертса при содержании водорода до 3 % (ат.). Зависимость их концентрации от температуры и давления водорода описывается уравнением [2]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,18 + 535 / T \quad [< 3 \% \text{ (ат.)}, 0–1000 ^\circ\text{C}].$$

При низких температурах твердый раствор разделяется на α - и β -фазу. Координаты критической точки расслоения приведены в работах [3]

и [7]. По данным [3], они составляют: $T = (292 \pm 2)^\circ\text{C}$; $p_{H_2} = (19,7 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ Па}$; $\text{H/Pd} = 0,250 \pm 0,005$; по данным [7]: $T = (293 \pm 1)^\circ\text{C}$; $p_{H_2} = (19,89 \pm 0,05) \cdot 10^5 \text{ Па}$; $\text{H/Pd} = 0,29 \pm 0,01$.

Равновесное давление водорода в двухфазной ($\alpha + \beta$)-области описывается уравнениями [2]:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -1877 / T + 9,60 \quad (0 \text{--} 250^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -2039 / T + 9,77 \quad (-78 \dots +175^\circ\text{C}).$$

Изотермы растворимости водорода в палладии представлены на рис. 1.42.1 [8] и рис. 1.42.2 [3].

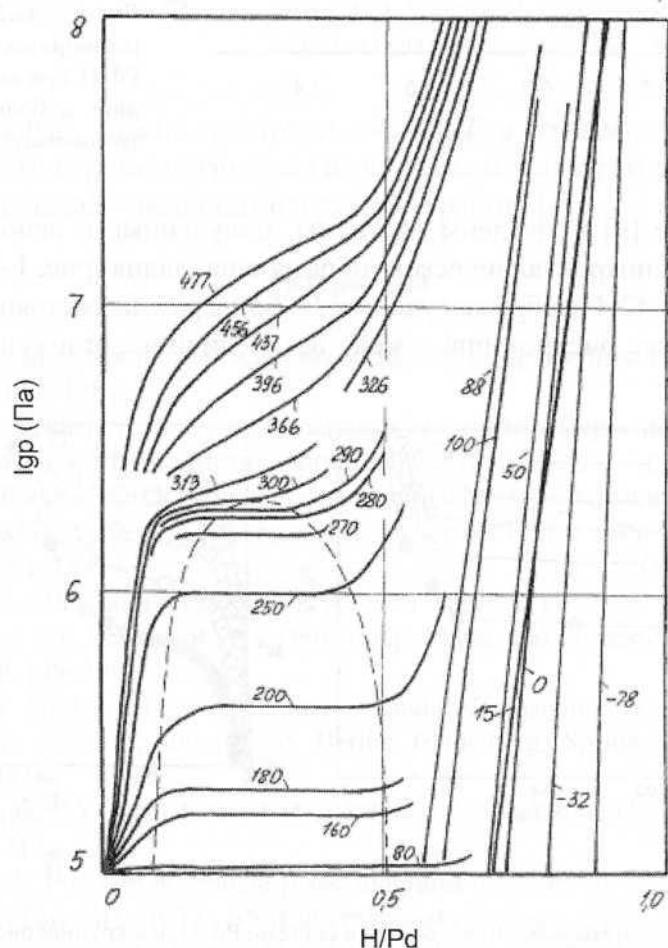


Рис. 1.42.1. Изотермы растворимости водорода в палладии [8]

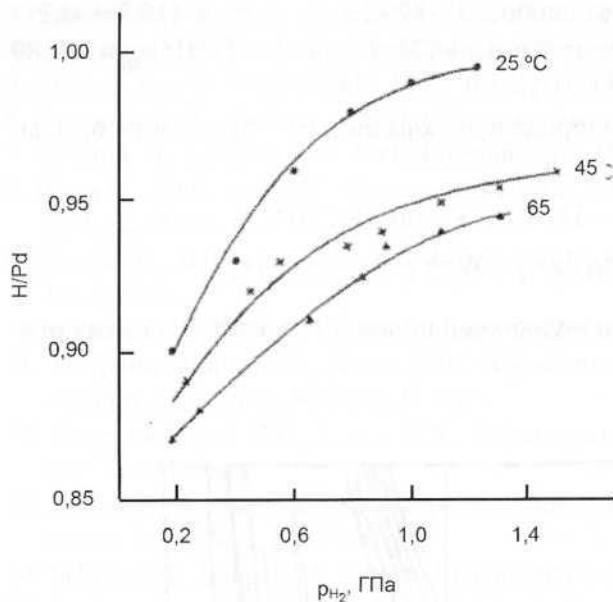


Рис. 1.42.2. Изотермы растворимости в системе Pd—H при высоких давлениях и больших концентрациях водорода [3]

В работе [9] приведены изотермы, полученные с использованием крупно- и нанокристаллического образцов палладия (рис. 1.42.3).

На рис. 1.42.4 изображен участок P — T -диаграммы состояния системы Pd—H. Этот же рисунок при замене $\lg p$ (величины, отложенной по оси

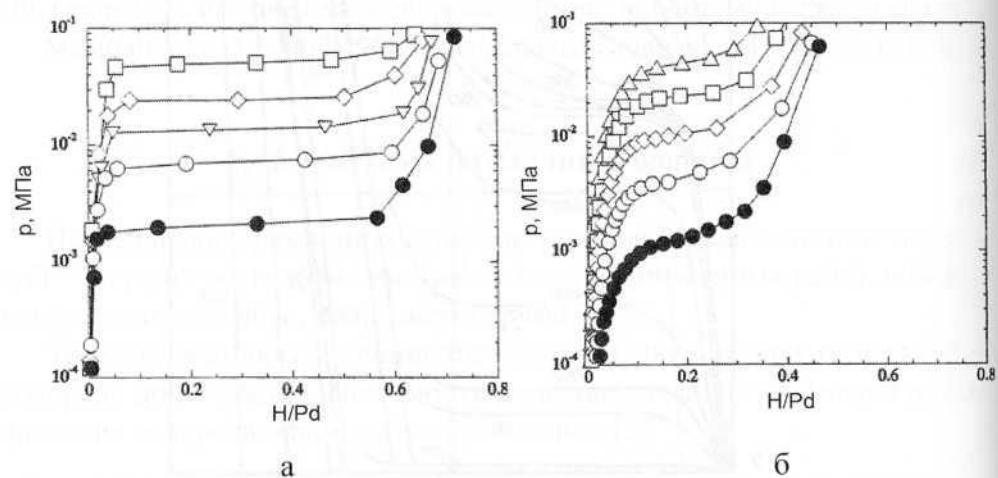


Рис. 1.42.3. Изотермы давление – состав в системе Pd–H для крупнокристаллического (а) и нанокристаллического (б) образцов при температурах: ● — 298; ○ — 323; ▽ — 338; ◇ — 353; □ — 373; Δ — 398 K [9]

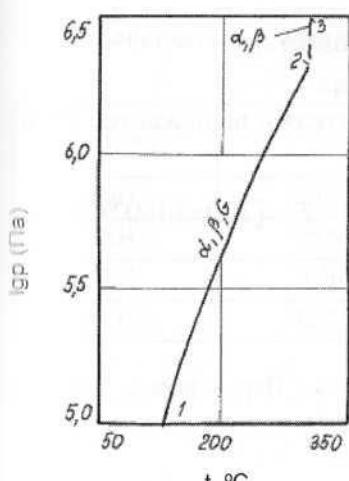


Рис. 1.42.4. Участок P - T -диаграмма состояния системы палладий – водород [8]

ординат) на $\lg p_{H_2}$ можно трактовать как p_{H_2} - T -диаграмму состояния системы [8]. Изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы палладий – водород содержатся в работе [8].

Литература

1. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1975. 128 с.
2. Фром Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
3. Вике Э., Бродовский Х. Водород в палладии и сплавах палладия // Водород в металлах/ Под ред. Г. Алефельда и И. Фёлькля : Пер. с англ. Т. 2. М. : Мир, 1981. С. 91–189.
4. Lewis F.A. // Platinum Metals Rev. 1982. Vol. 26, № 1. P. 20–27.
5. Santandrea R.P. Behrens R.G. // High Temp. Mater. and Processes. 1986. Vol. 7, № 2–3. P. 149–170.
6. Predel B. Ga-Gd-Hf-Zr. Book Series Landolt-Bornstein/ Group IV Physical Chemistry / Vol. 5, sub-vol. 5f. Berlin: Heidelberg. Springer-Verlag. 1996. XXVI, 381.
7. De RibaupierreY., Manchester F.D. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. Vol. 7, №12. P. 2126–2146.
8. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.
9. Kuji T., Matsumura Y., Uchida H., Aizawa T. Hydrogen absorption of nanocrystalline palladium // J. Alloys Compounds. 2002. Vol. 330–332. P. 718–722.

1.43. Система платина – водород

Растворимость водорода в платине очень низкая и выражается уравнением [1]:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,42 + 2404 / T \quad [300\text{--}1400^\circ\text{C}].$$

Литература

- Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем.; под ред. Б.В. Линчевского. М.: Металлургия, 1980. 712 с.

1.44. Система торий – водород

В системе торий – водород образуются два гидрида с условными формулами ThH_2 и Th_4H_{15} . ThH_2 имеет тетрагональную решетку с параметрами $a = 0,410$ нм; $c = 0,503$ нм; Th_4H_{15} – кубическую с параметром $a = 0,911$ нм [1].

Растворимость водорода в тории описывается уравнением:

$$\lg x_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,84 + 2090 / T \quad (200\text{--}800^\circ\text{C}),$$

предельная растворимость:

$$\lg x_{H,max} [\% \text{ (ат.)}] = 2,97 - 1732 / T \quad (300\text{--}800^\circ\text{C}) [2].$$

Изотермы растворимости водорода в тории представлены на рис. 1.44.1 [3, 4]. Параметры температурной зависимости давления водорода для двухфазных областей $\text{Th} + \text{ThH}_2$ и $\text{ThH}_2 + \text{Th}_4\text{H}_{15}$, полученные в разных работах, сопоставлены в таблице 1.44.1.

На рис. 1.44.2 представлена проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав, а на рис. 1.44.3 – участок P – T -диаграммы состояния системы торий – водород [7]. Последнюю диаграмму при замене обозначения по оси ординат с $\lg p$ на $\lg p_{H_2}$ можно трактовать как p_{H_2} – T -диаграмму. Тогда с правой стороны от кривой 1–2 будет находиться область существования α -твердого раствора водорода в тории, между кривыми 1–2 и 3–4 окажется область существования гидрида ThH_2 , а пространство слева от кривой 3–4 займет область существования Th_4H_{15} .

Таблица 1.44.1

Константы температурной зависимости $\lg p_{H_2} = -A/T + B$ (p , Па; Т, К)
при диссоциации ThH_2 и Th_4H_{15}

Гидрид	A	B	Температурный интервал, °C	Источник
ThH_2	7700	11,66	–	[5]
ThH_2	7500	11,47	651–876	[3]
ThH_2	7650	11,62	500–800	[6]
Th_4H_{15}	4220	11,62	–	[5]

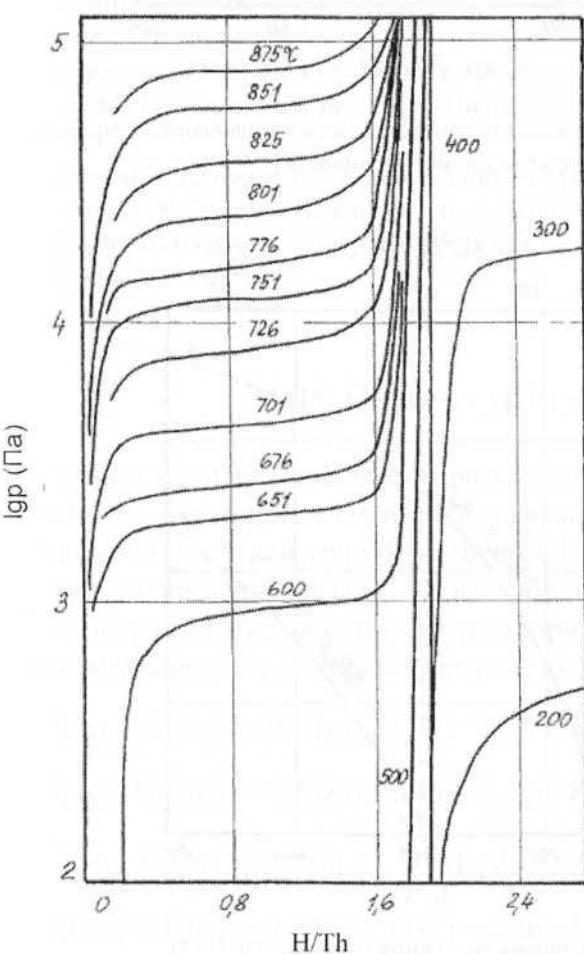


Рис. 1.44.1. Изотермы растворимости водорода в тории [3, 4]

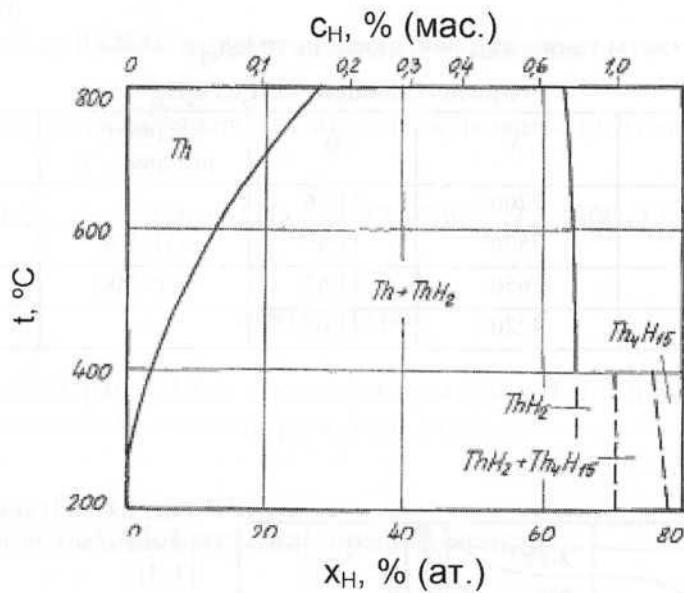


Рис. 1.44.2. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав системы торий – водород [7]

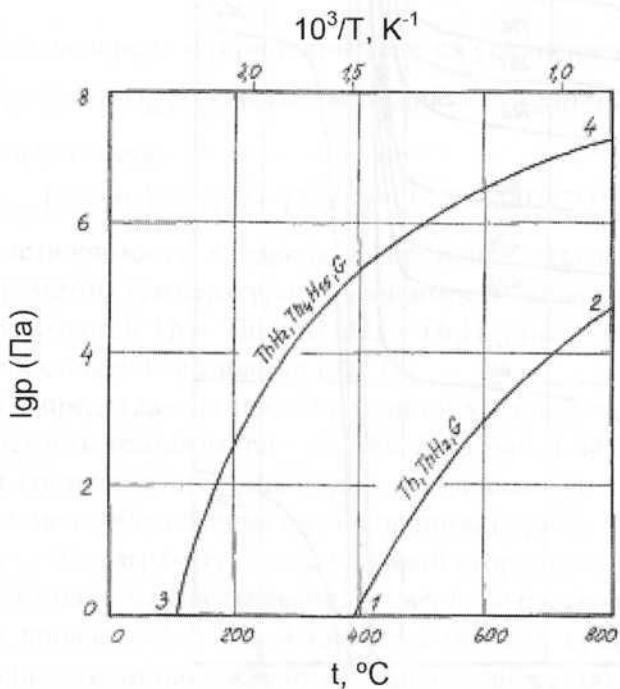


Рис. 1.44.3. P – T -диаграмма состояния системы Th–H [7]

Изобарное при давлении 10^4 Па и изотермическое при температуре 500°C сечения диаграммы состояния системы торий – водород обсуждаются в работе [7].

Литература

1. Антонова М.М., Морозова Р.А. Препартивная химия гидридов : Справочник. Киев : Наукова думка, 1976. 99 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
3. Mallett M.W., Campbell I.E. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. № 10. P. 4850–4852.
4. Левинский Ю.В. P - T - x -диаграммы состояния двойных металлических систем : Справ. изд. в 2 книгах. Кн. 2. М. : Металлургия, 1990. 400 с.
5. Актиниды / Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца; Пер. с англ. Ю.В. Гагаринского и Э.М. Центера; Под ред. А.В. Николаева. М. : Изд-во иностр. лит., 1955. 702 с.
6. Peterson D.T., Rexer J. // J. Less-Common Metals. 1962. Vol. 4, № 1. P. 92–97.
7. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Vol. 2. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

1.45. Система уран – водород

В системе уран – водород образуется один гидрид с условной формулой UH_3 , у которого есть две модификации – α и β . Обе они обладают кубической решеткой типа $\beta\text{-W}$. Для $\alpha\text{-UH}_3$ параметр $a = 0,4160$ нм; для $\beta\text{-UH}_3$ $a = 0,6631$ нм. Фаза $\alpha\text{-UH}_3$ нестабильна [1].

Температурные зависимости растворимости водорода в α -, β -, γ - и жидкок уране для $x_H < 1\%$ (ат.) выражаются уравнениями [2]:

$$\lg x_H [\%(\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 3,37 - 388/T \quad (< 668^\circ\text{C}, \alpha\text{-U}),$$

$$\lg x_H [\%(\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,28 - 892/T \quad (668-775^\circ\text{C}, \beta\text{-U}),$$

$$\lg x_H [\%(\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,74 - 227/T \quad (775-1132^\circ\text{C}, \gamma\text{-U}),$$

$$\lg x_H [\%(\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{H_2} (\text{Па}) - 2,26 - 387/T \quad (> 1132^\circ\text{C}, \text{Ж}).$$

При содержании водорода более 1 % (ат.) наблюдаются отклонения от закона Сивертса.

Предельная растворимость водорода в α -, β -, γ - и жидким уране, а также соответствующие этим значениям давления водорода приведены в таблице 1.45.1.

Таблица 1.45.1

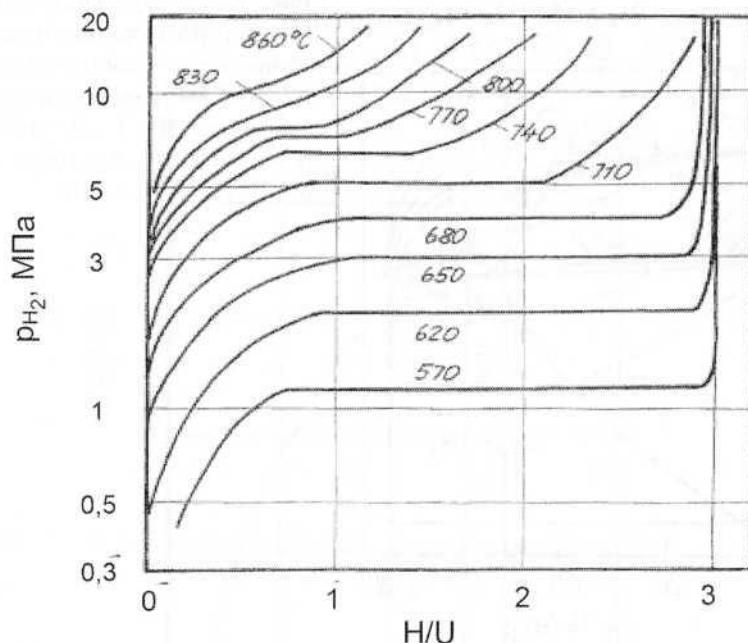
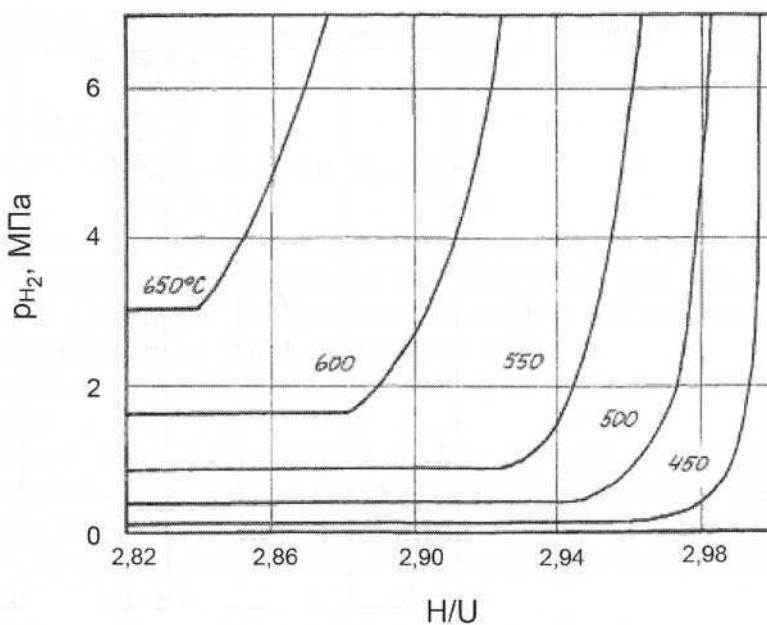
Предельная растворимость и равновесное давление водорода в системе U–H [3]

Температура, °C	Растворимость, H/U · 10 ⁴	Давление водорода, Па	Температура, °C	Растворимость, H/U · 10 ⁴	Давление водорода, Па
α -U			γ -U		
100	0,0014	0,133	769	397	$1,3 \cdot 10^7$
200	0,05	79,6	800	460	$1,7 \cdot 10^7$
300	0,5	$3,3 \cdot 10^2$	850	588	$2,7 \cdot 10^7$
400	2,6	$5,5 \cdot 10^4$	900	737	$4,0 \cdot 10^7$
500	8,3	$4,0 \cdot 10^5$	1000	1080	$8,0 \cdot 10^8$
550	13,2	$8,6 \cdot 10^5$	1100	1520	$1,5 \cdot 10^8$
600	20	$1,7 \cdot 10^6$	1129	1660	$1,7 \cdot 10^8$
662	32	$4,0 \cdot 10^6$	—	—	—
β -U			Жидкий уран		
662	116	$4,0 \cdot 10^6$	1129	2760	$1,7 \cdot 10^8$
700	160	$6,4 \cdot 10^6$	1200	3420	$2,5 \cdot 10^8$
725	191	$8,1 \cdot 10^6$	1300	4580	$4,0 \cdot 10^8$
750	229	$1,1 \cdot 10^7$	1400	5950	$6,0 \cdot 10^8$
769	262	$1,3 \cdot 10^7$	—	—	—

Изотермы давление – состав для системы уран – водород в областях U–UH₃ и UH_{2,82}–UH₃ приведены на рис. 1.45.1 [4] и рис. 1.45.2 [5].

Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура–состав в системе уран – водород с нанесенными на нее изобарами изображена на рис. 1.45.3 [2], P–T-диаграмма состояния – на рис. 1.45.4, а p_{H₂}–T-диаграмма состояния этой системы – на рис. 1.45.5 [6].

Изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы уран – водород при различных значениях давления и температуры приведены в работе [6].

Рис. 1.45.1. Изотермы растворимости водорода в системе $\text{U} - \text{UH}_3$ Рис. 1.45.2. Изотермы растворимости водорода в системе $\text{UH}_{2.82} - \text{UH}_3$

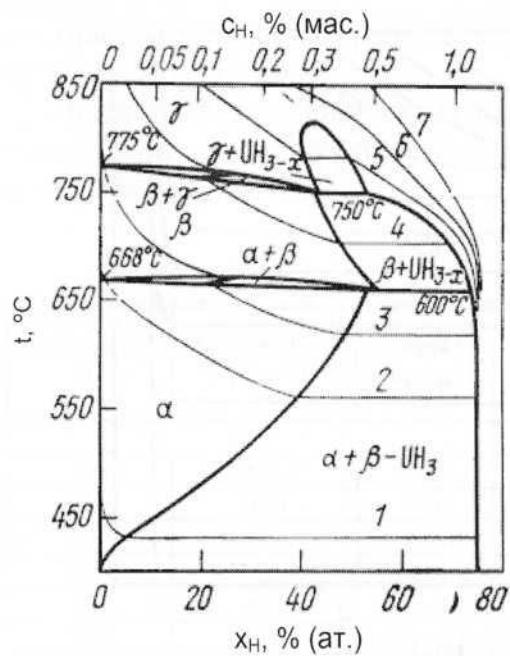
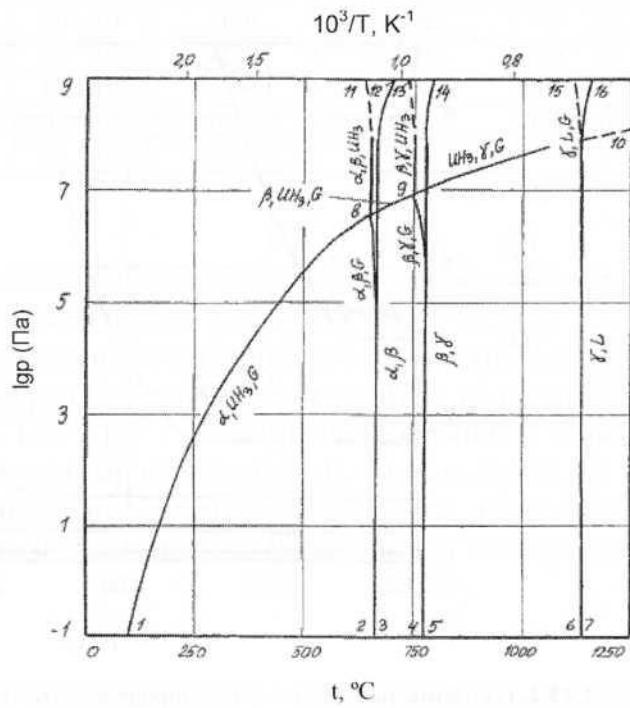


Рис. 1.45.3. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав системы U–Н и изобары растворимости водорода при давлениях, Па: 1 – $1 \cdot 10^5$; 2 – $1 \cdot 10^6$; 3 – $2 \cdot 10^6$; 4 – $5 \cdot 10^6$; 5 – $7,5 \cdot 10^6$; 6 – $1 \cdot 10^7$; 7 – $1,5 \cdot 10^7$

Рис. 1.45.4. $P-T$ -диаграмма состояния системы уран – водород



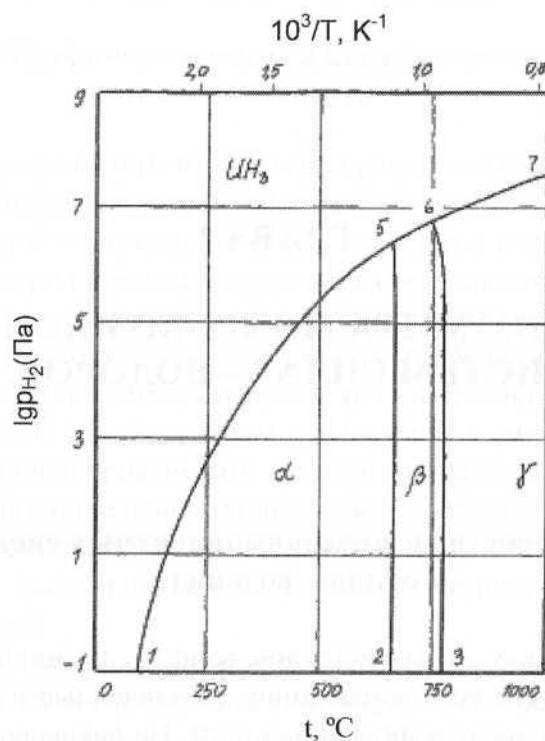


Рис. 1.45.5. P_{H_2} - T -диаграмма состояния системы уран – водород при $P_{o2} \geq 10^9$ Па

Литература

1. Константы взаимодействия металлов с газами : Справ. изд. / Я.Д. Коган, Б.А. Колачев, Ю.В. Левинский и др. М.: Металлургия, 1987. 368 с.
2. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах / Пер. с нем. ; под ред. Б.В. Линчевского. М. : Металлургия, 1980. 712 с.
3. Mallett M. W., Trzeciak M. J. // Trans. Amer. Soc. Metals. 1958. Vol. 50. P. 981–986.
4. Chevallier J., Desre P., Spitz J. // J. Nucl. Mater. 1967. Vol. 23, № 3. P. 289–301.
5. Libowitz G.G., Gibb T.R.P. // J. Phys. Chem. 1957. Vol. 61, № 6. P. 793–795.
6. Levinsky Y. Pressure dependent phase diagrams of binary alloys. In 2 volumes. Vol. 2. Materials Park OH 44073 : ASM International ; Stuttgart : MSI, 1997. 1838 p.

ГЛАВА 2

ТЕРМОДИНАМИКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ СПЛАВ – ВОДОРОД

2.1. Равновесие в многокомпонентных системах сплав – водород

Помимо индивидуальных металлов, во взаимодействие с водородом вступают сплавы (то есть композиции, составленные из двух и более элементов), в том числе и интерметаллиды. На равновесие в таких системах распространяются все термодинамические закономерности, рассмотренные в предыдущем разделе для двойных систем металл – водород. Кроме того, появляются особенности, обусловленные увеличением числа компонентов, а значит, и ростом числа независимых термодинамических параметров. Последнее обстоятельство значительно усложняет как аналитические расчеты, так и способы графического изображения равновесия.

Аналитические расчеты можно разделить на две группы по объектам, на описание которых они направлены. К первой группе отнесем твердые растворы на основе металлов, ко второй – твердые растворы на основе интерметаллидов. В обоих случаях, как и в предыдущей главе для систем с одним металлом, природа твердых растворов и соединений останется за рамками рассмотрения. Будут приведены только те уравнения, таблицы, графики и диаграммы, которые представляют интерес для практических расчетов.

2.1.1. Графические методы представления равновесия в многокомпонентных системах

Способы графического изображения равновесия водорода с несколькими металлами представляют собой частные случаи методов изображения равновесия в многокомпонентных системах с газами, то есть с элементами, либо при нормальных условиях представляющими собой газы, либо имеющими высокое парциальное давление паров. Присутствие в системе газовой фазы определяет особенности изображения равновесия, отличающие его от такового для равновесия только конденсированных фаз.

Для создания такой картины равновесия в многокомпонентных системах с конденсированными фазами и участием газа, из которой можно было бы определить количество и составы равновесных фаз при разных температурах, необходимо совместить проекции линий максимальной растворимости на плоскость концентрации с набором изобар (изотерм).

Рассмотрим сказанное применительно к системам металл – водород.

В первом разделе справочника уже обсуждены особенности графического изображения равновесия в двойных к системах металл – водород. В тройных системах А – В – Н₂ (А и В – металлы) условия равновесия удобно и привычно для материаловедения рассматривать с помощью проекций, расположенных в пространстве различных линий равновесия, на концентрационный треугольник А – В – Н₂. В системах с конденсированными фазами аналогом такого приема являются проекции линий ликвидуса на плоскость концентрационного треугольника А – В – С (С – третий конденсированный компонент). В системах А – В – Н (Н₂) на концентрационный треугольник удобно проецировать линии максимальной растворимости водорода в конденсированных фазах. Такая схема для простейшего случая представлена на рис. 1. Выбрана система, в которой при температуре T_1 существуют только четыре конденсированные фазы: твердые растворы водорода в α и β , АВ, АВ₂.

Диаграмма на рис. 1 не является равновесной – в том смысле, что с ее помощью нельзя определить равновесные составы существующих фаз и их соотношение для заданной точки диаграммы, так как все точки на ее линиях соответствуют разным значениям P_{H_2} . Эта диаграмма полезна в основном для иллюстрации областей существования предельно насыщенных водородом конденсированных фаз.

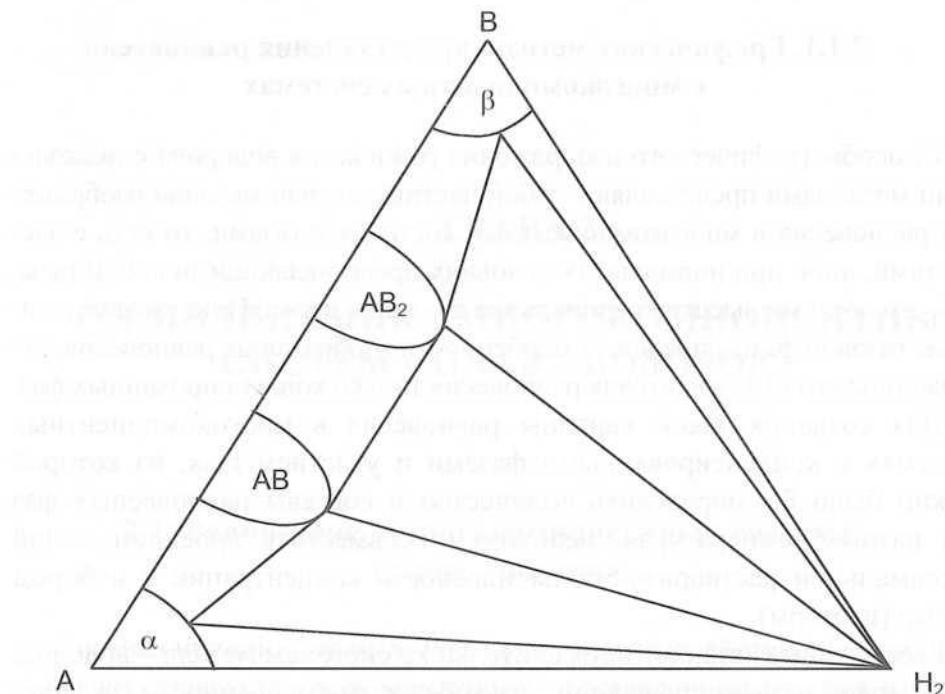


Рис. 2.1.1.1. Схема проекций линий максимальной растворимости в системе А – В – Н₂ при постоянной температуре T_1 и давлении водорода P_{H_2} большем, чем давление его над всеми насыщенными водородом конденсированными фазами при температуре T_1

Гораздо большую информацию о равновесии в системе А – В – Н₂ несут изобарно-изотермические сечения. Пример такого сечения для уже рассмотренной системы А – В – Н₂ при температуре T_1 и давлении водорода $P_{H_2} = P_3$ представлен на рис. 2. Для построения таких диаграмм необходимы наборы изобар или изотерм растворимости водорода, построенные по экспериментальным данным для как можно более широкого интервала температур и давлений водорода. На изобарно-изотермическом сечении системы А – В – Н₂ при температуре T_1 и давлении водорода $P_{H_2} = P_3$ такие изобары при давлении водорода $P_1 < P_2 < P_3$ нанесены на всю площадь концентрационного треугольника. Поскольку, давление P_3 выбрано таким образом, чтобы оно было меньше необходимого для предельного насыщения водородом всех конденсированных фаз системы, то построение и анализ диаграммы, изображенной на рис. 2.1.1.2, облегчены наличием предыдущей (рис. 2.1.1.1).

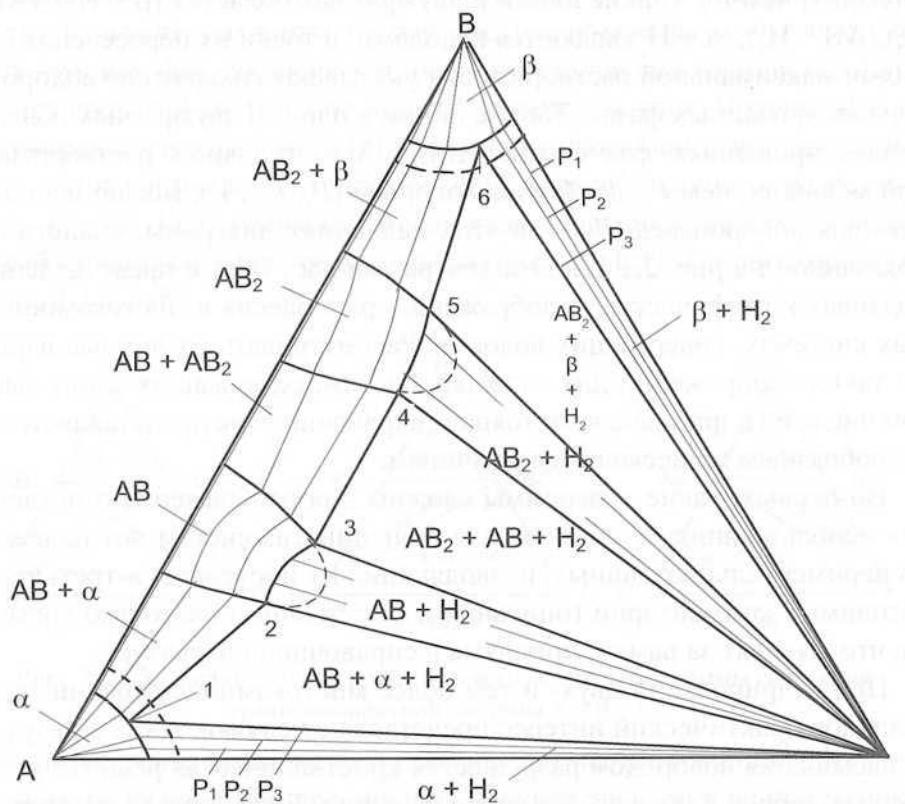


Рис. 2.1.1.2. Изобарно-изотермическое сечение диаграммы состояния системы А – В – Н₂ при температуре T_1 и давлении водорода $P_{H_2} = P_3$ (пунктиры обозначены границы предельной растворимости водорода в конденсированных фазах при температуре T_1)

Как следует из рис. 2.1.1.2, при $P_{H_2} = P_3$ в системе присутствуют три области трехфазных равновесий, обозначаемых треугольниками: Н₂ – 1 – 2 [AB + α + H₂(г)], Н₂ – 3 – 4 [AB₂ + AB + H₂(г)] и Н₂ – 5 – 6 [AB₂ + β + H₂(г)]. Составы равновесных конденсированных фаз в этих областях обозначены точками: 1, 2, 3, 4, 5 и 6, а растворимость водорода в конденсированных фазах – линиями большей толщины. Пунктирные линии, ограничивающие области существования твердых растворов интерметаллидов АВ и АВ₂, соответствуют максимальной растворимости водорода в этих фазах, которая достигается при температуре T_1 и давлениях

больших, чем P_3 . Тонкие линии в двухфазных областях ($\beta + H_2$), ($AB_2 + H_2$), ($AB + H_2$), ($\alpha + H_2$) являются конодами, и точки их пересечения с линиями максимальной растворимости указывают содержание водорода в конденсированных фазах. Тонкие линии в одно- и двухфазных областях конденсированных фаз соответствуют максимальной растворимости при меньших, чем P_3 , давлениях водорода (P_1, P_2). Их можно использовать для воспроизведения при этих давлениях диаграмм, аналогичной показанной на рис. 2.1.1.2. Эта диаграмма дает общее представление о подходах к графическому изображению равновесия в многокомпонентных системах, содержащих водород. Рассматривать различные варианты таких изображений для сложных систем, содержащих много фаз, в том числе и гидридных, в настоящем справочнике не представляется целесообразным по некоторым причинам.

Во-первых, такие диаграммы сложны для изображения и неудобны для использования; во-вторых, для большинства систем нет надежных экспериментальных данных, позволяющих их построить; в-третьих, необходимые комментарии (описания и обсуждения) настолько громоздки, что выходят за рамки, принятые в справочной литературе.

При гидрировании двух- и тем более многокомпонентных интерметаллидов практический интерес представляют случаи, когда в результате насыщения водородом разрушается кристаллическая решетка исходного материала и образуются гидриды с другой структурой и отличным от него соотношением металлов в элементарной ячейке. Для тройной системы такое поведение объясняется триангуляцией, а при большем числе компонентов – схожими с ней явлениями.

Триангуляция изотермического сечения тройной диаграммы состояния при постоянном давлении представляет собой разделение всего поля изотермического сечения на сопряженные треугольные участки. По правилу фаз в каждом из таких треугольников будут находиться в равновесии три фазы, составы которых постоянны и соответствуют вершинам треугольников. Разграничение изотермического сечения на треугольные участки не произвольное – оно диктуется относительной термодинамической устойчивостью отдельных фаз.

Это положение иллюстрирует рис. 2.1.1.3 (а – в). Здесь представлена схема изотермического сечения одной из простейших систем A – B – C, в которой образуются два двойных интерметаллида AB и BC. Изначально можно предположить существование в этой системе трех псевдобинарных разрезов AB – BC, A – BC и C – AB (рис. 2.1.1.3, а), два из которых

пересекаются в точке 1. Однако в соответствии с таким предположением в точке 1 должны находиться в равновесии четыре фазы, что противоречит правилу фаз, согласно которому максимальное количество фаз в любой точке этой системы не должно превышать трех. Правилу фаз не противоречат варианты (б) и (в), взаимно исключающие друг друга. Ясность в этот вопрос вносит установление псевдобинарности разрезов A – BC и C – AB. Если псевдобинарным является первый из них, то равновесный вариант сечения представлен на рис. 2.1.1.3 (в); если второй – то на рис. 2.1.1.3 (б).

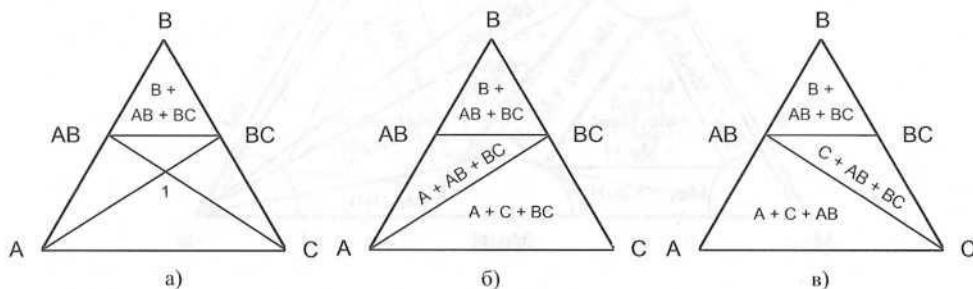


Рис. 2.1.1.3. Триангуляция изотермического сечения диаграммы состояния трехкомпонентной системы A – B – C

Распространяя сказанное на взаимодействие интерметаллидов с водородом, целесообразно рассмотреть равновесие в двух из простейших тройных систем $\text{Me}_1 - \text{Me}_2 - \text{H}$, в которых существует один интерметаллик Me_1Me_2 и один гидрид Me_1H (рис. 2.1.1.4) или один интерметаллик Me_1Me_2 и два гидрида Me_1H и Me_2H (рис. 2.1.1.5).

На рис. 2.1.1.4 (а, б) приведены две диаграммы, представляющие первую из этих систем и иллюстрирующие два варианта ее триангуляции. Главное различие между ними заключается в том, что в схеме на рис. 2.1.1.4 (а) имеет место равновесие $\text{Me}_1\text{Me}_2 - \text{H}_2$, а на рис. 2.1.1.4 (б) – равновесие $\text{Me}_1\text{H} - \text{Me}_2$. Эти состояния не могут существовать одновременно (см. рис. 2.1.1.3), поэтому реальному равновесию может соответствовать только одно из них. Практически это означает, что если верна первая схема, то разрез $\text{Me}_1\text{Me}_2 - \text{H}_2$ является псевдобинарным, а интерметаллик Me_1Me_2 и гидрид Me_1H могут быть насыщены водородом до максимального содержания без разложения. Если же верна вторая схема, то, напротив, псевдобинарным является разрез $\text{Me}_1\text{H} - \text{Me}_2$ и при гидрировании интерметаллида Me_1Me_2 последний будет распадаться с образованием гидрида Me_1H и выделением твердого раствора водорода в Me_2 .

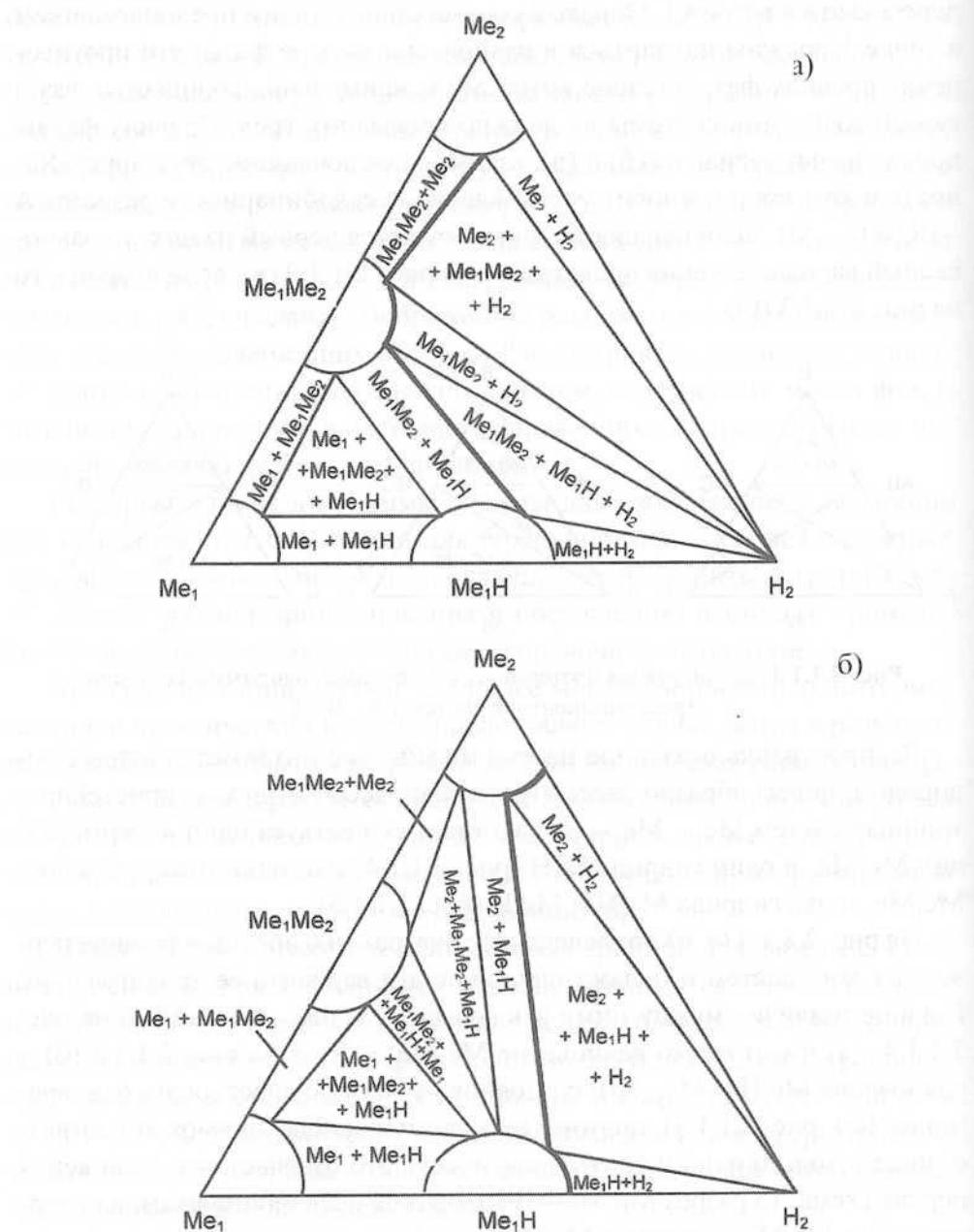


Рис. 2.1.1.4. Схема проекций линий максимальной растворимости водорода в системах $Me_1 - Me_2 - H_2$, где образуются интерметаллид $Me_1 Me_2$ и гидрид $Me_1 H$, при постоянной температуре T , и давлении водорода $P_{H_2} = P_1$ (линиями большей толщины обозначены границы конденсированных фаз с газообразным водородом и максимальная растворимость последнего в этих фазах при данных температуре и давлении)

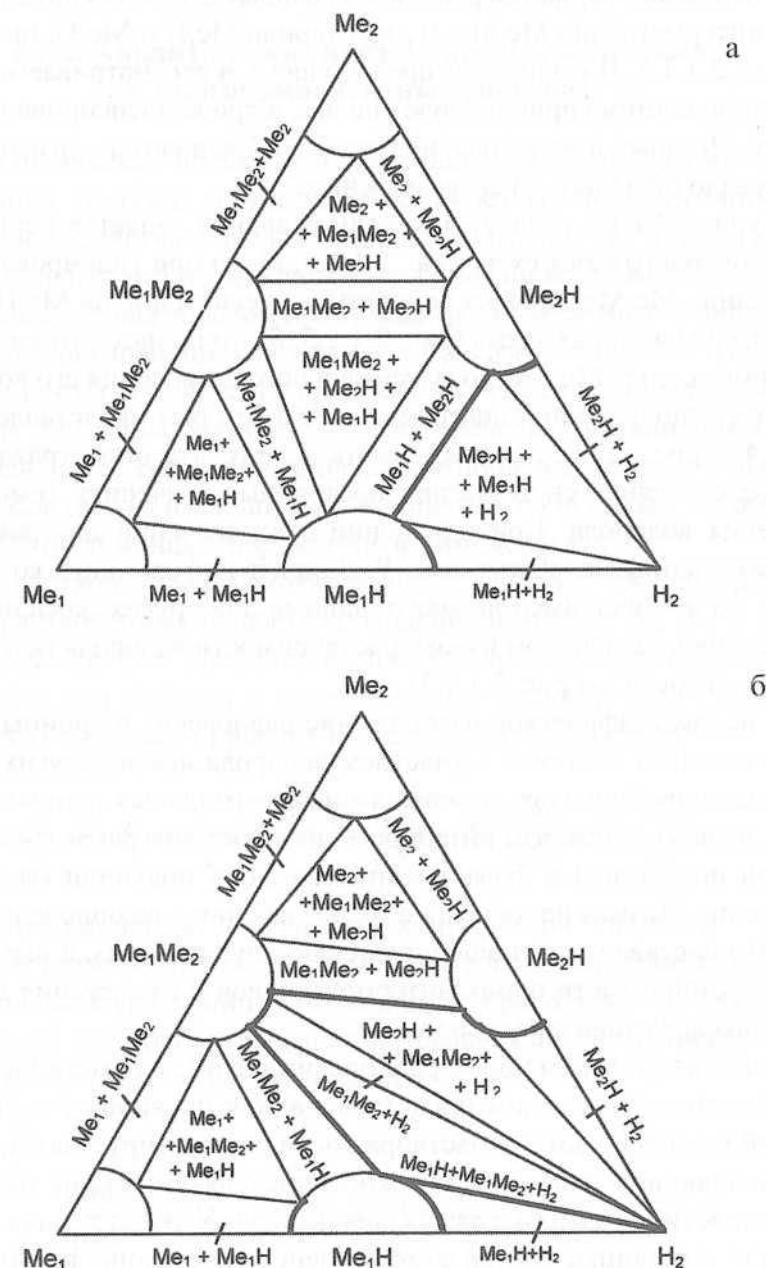


Рис. 5. Схема проекций линий максимальной растворимости водорода в системах $\text{Me}_1 - \text{Me}_2 - \text{H}_2$, где образуются интерметаллид Me_1Me_2 и гидриды Me_1H и Me_2H , при постоянной температуре и постоянном давлении водорода (линиями большей толщины обозначены границы конденсированных фаз с газообразным водородом)

Возможные варианты равновесия в более сложной системе, содержащей интерметаллид Me_1Me_2 и два гидрида Me_1H и Me_2H , представлены на рис. 2.1.1.5. В отличие от предыдущего, в рассматриваемом случае в исходной системе присутствуют не два, а три конденсированных соединения. Поэтому показанные на рис. 2.1.1.5 варианты – это только часть от гораздо большего числа возможных.

Из рис. 2.1.1.5 следует, что если реальной является первая из двух представленных там схем (рис. 2.1.1.5, а), то при гидрировании интерметаллида Me_1Me_2 должна получаться смесь гидридов Me_1H и Me_2H , а если реальна вторая схема (рис. 2.1.1.5, б), то происходит гидрирование интерметаллида Me_1Me_2 до максимального насыщения его водородом.

При использовании диаграмм, схемы которых представлены на рис. 2.1.1.4 и рис. 2.1.1.5, следует иметь в виду, что они отражают равновесное состояние системы при постоянных значениях температуры и давления водорода. При изменении этих значений диаграммы могут принимать иные конфигурации. Расширить информацию, которую дают такие схемы, например добавить данные для других давлений, можно, совместив их с набором изобар растворимости водорода (как это сделано, в частности, на рис. 2.1.1.2).

В целом графическое изображение равновесия в тройных и многокомпонентных системах с участием водорода и(или) других газов требует наличия большого массива экспериментальных данных. В связи с этим, а также с тем, что интерпретация таких диаграмм требует специальной подготовки и бывает затруднена, они получили малое распространение. Возможно, основное их назначение – не определение равновесного состава и соотношения существующих фаз, а выяснение условий устойчивости одних интерметаллидов и разложения других при их взаимодействии с водородом.

Основная информация о равновесии в системах металлов и интерметаллидов с водородом представлена, как правило, в виде совокупностей изобар и изотерм растворимости, конвертируемых друг в друга и позволяющих наиболее надежно определять составы находящихся в равновесии фаз при разных температурах и давлениях водорода. Именно эти данные составляют основное содержание настоящего раздела справочника.

2.1.2. Аналитическое представление равновесия в многокомпонентных системах

При аналитической оценке условий равновесия в многокомпонентных гидридных системах может оказаться полезным использование параметров взаимодействия, предложенных К. Вагнером (C.Wagner) [1]. В основе этой оценки лежит приближение, согласно которому общее равновесное давление над сплавом принимают равным сумме парциальных давлений всех легирующих элементов и основы сплава. Это означает, что коэффициенты активности растворенных веществ приравнивают их значениям в чистом растворителе, то есть пренебрегают влиянием других компонентов. К. Вагнер предложил соотношение, которое учитывает влияние каждого из имеющихся компонентов на искомый коэффициент активности с помощью параметров взаимодействия.

Пусть в растворителе (его мольная доля в системе – N_1) содержится несколько растворенных веществ (с мольными долями N_2, N_3, N_4, \dots). Разложение логарифма коэффициента активности (например, второго компонента) в ряд Тейлора и пренебрежение членами ряда второго и более высоких порядков приводят к следующему выражению:

$$\ln f_2(N_2, N_3, N_4, \dots) = \ln f_2^0 + N_2 \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2} + N_3 \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_3} + N_4 \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_4} + \dots \quad (1)$$

где f_i – коэффициенты активности компонентов системы; f_2^0 – коэффициент активности второго компонента в стандартном состоянии.

Производные в уравнении (1) нужно брать при условии нулевой концентрации всех растворенных веществ. Первый член уравнения при разбавлении превращается в нуль, поскольку $f_2^0 = 1$.

Обозначив

$$\frac{\partial \ln f_2}{\partial N_2} = \varepsilon_2^{(2)}; \quad \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_3} = \varepsilon_2^{(3)}; \quad \frac{\partial \ln f_2}{\partial N_4} = \varepsilon_2^{(4)} \quad \text{и т. д.}, \quad (2)$$

имеем

$$\ln f_2(N_2, N_3, N_4, \dots) = N_2 \varepsilon_2^{(2)} + N_3 \varepsilon_2^{(3)} + N_4 \varepsilon_2^{(4)} + \dots, \quad (3)$$

Первый член в уравнении (3) отражает влияние второго компонента в системе на коэффициент активности, второй член – влияние третьего компонента на f_2 и т. д.

При использовании в расчетах справочных значений параметров взаимодействия следует уделять особое внимание условиям их получения. Во-первых, нужно учитывать стандартное состояние, для которого эти параметры были определены, а во-вторых, – размерность, выбранную для выражения концентрации растворов. В качестве стандартного состояния используются либо бесконечно разбавленные растворы [параметры $\varepsilon_i^{(j)}$], либо (чаще всего из-за удобства расчетов) 1%-ные растворы легирующих элементов [параметры $e_i^{(j)}$]. В последнем случае в процентах может быть выражена как атомная, так и массовая доля компонента. Для взаимного перевода $\varepsilon_i^{(j)} \leftrightarrow e_i^{(j)}$ следует использовать соотношения:

$$e_i^{(j)} = \frac{1}{100} \cdot \frac{1}{\ln 10} \cdot \left[\frac{A_{Me}}{A_{л.э.}} \varepsilon_i^{(j)} + \frac{A_{Me} - A_{л.э.}}{A_{л.э.}} \right],$$

$$\varepsilon_i^{(j)} = 100 \cdot \ln 10 \cdot \frac{A_{л.э.}}{A_{Me}} \cdot e_i^{(j)} - \frac{A_{Me} - A_{л.э.}}{A_{Me}}$$

где A_{Me} – атомная масса основного металла, г/моль Me; $A_{л.э.}$ – атомная масса легирующего элемента, г/моль л.э.

Подробные пересчеты параметров взаимодействия как для коэффициентов активности, так и для других термодинамических величин (ΔH , ΔS и т. п.), для различных стандартных состояний, размерностей концентраций, температур можно найти в работе [2].

Литература

1. К. Вагнер. Термодинамика сплавов / Пер. с англ. ; под ред. А.А. Жуховицкого. М. : Металлургиздат, 1957. 179 с.
2. Sigworth G.K., Elliott J.F. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys // Metal Science, 1974. Vol. 8, № 9. P. 298–310.

2.2. Системы водорода со сплавами редкоземельных металлов

2.2.1. Системы водорода с двухкомпонентными сплавами РЗМ

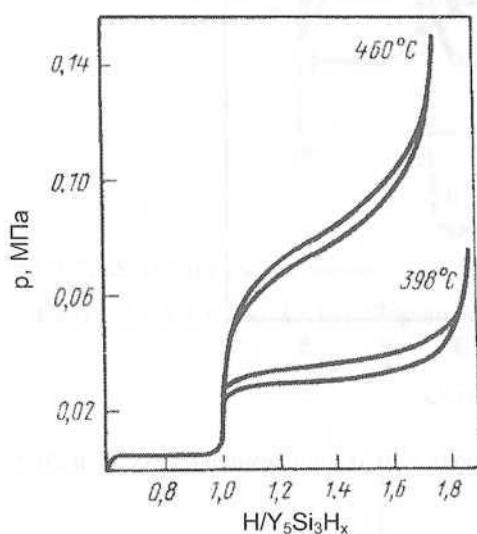
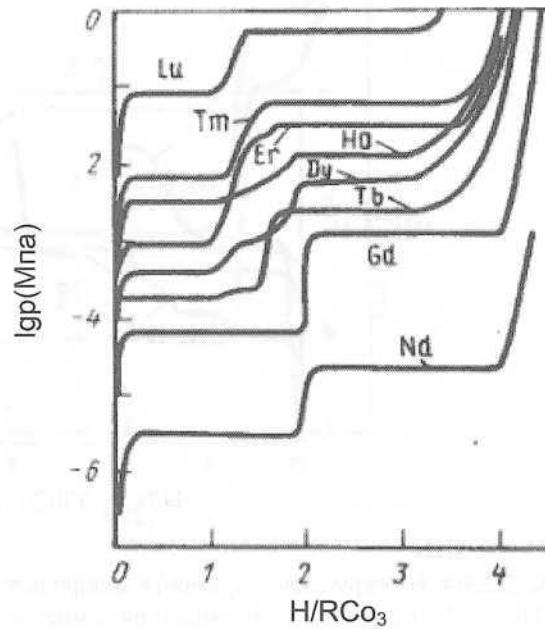


Рис. 2.2.1.1. Изотермы растворимости водорода в сплавах Y_5Si_3 . Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 398 и 460 °C [1, с. 294]

Рис. 2.2.1.2. Изотермы растворимости водорода в RCO_3 (R – РЗМ) при температуре 20 °C [1, с. 213]



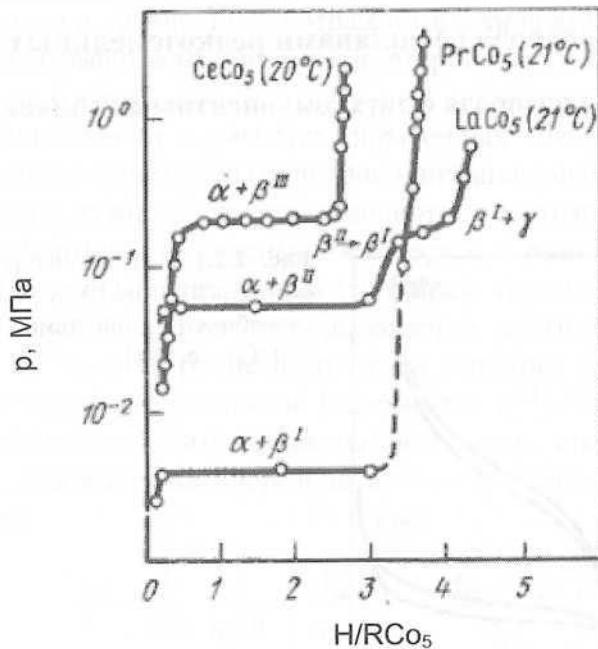


Рис. 2.2.1.3. Изотермы растворимости водорода в RCO_5 при температурах 21 и 20 °C [1, с. 213]

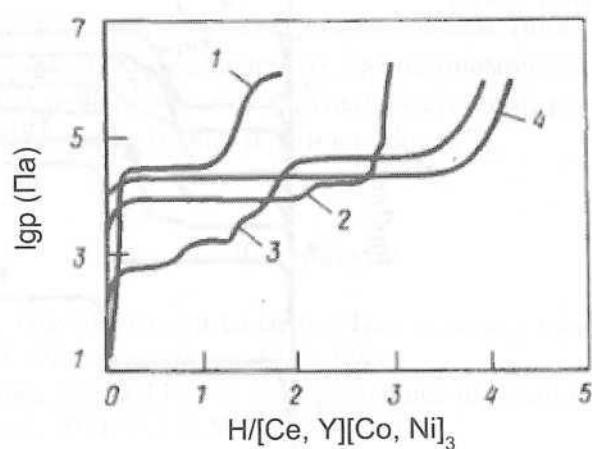


Рис. 2.2.1.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах $[\text{Ce}, \text{Y}][\text{Co}, \text{Ni}]_3$; 1 – YNi_3 ; 2 – CeNi_3 ; 3 – YCo_3 ; 4 – CeCo_3 . Сорбция при температуре 323 K [2, с. 94]

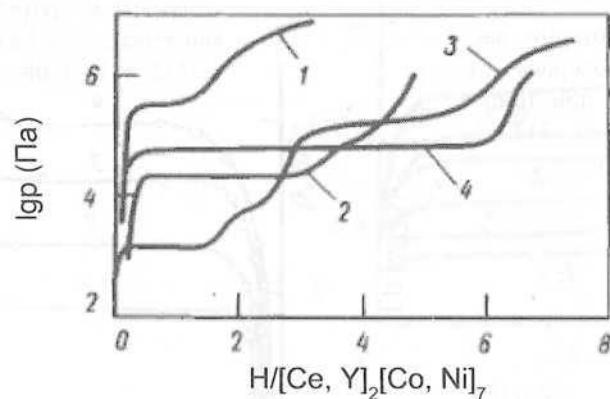


Рис. 2.2.1.5. Изотермы растворимости водорода в сплавах $[Ce, Y]_2[Co, Ni]_7$; 1 – Y_2Ni_7 ; 2 – Ce_2Ni_7 ; 3 – Y_2Co_7 ; 4 – Ce_2Co_7 . Сорбция при температуре 323 К [2, с. 94]

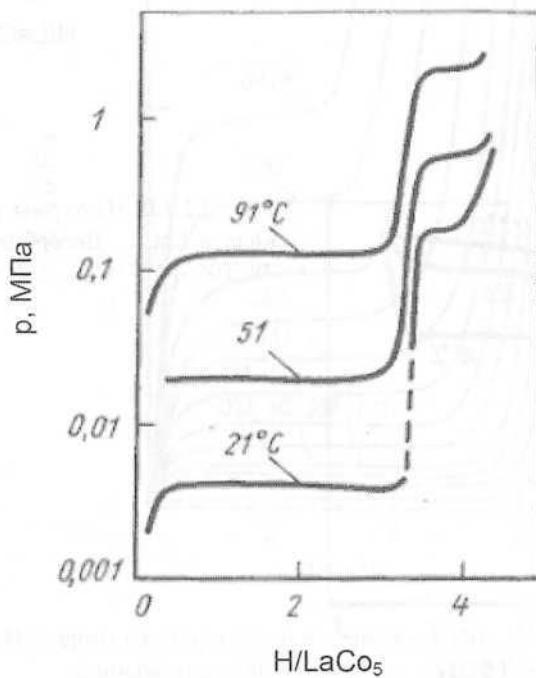


Рис. 2.2.1.6. Изотермы растворимости водорода в $LaCo_5$. Десорбция при температурах 21, 51 и 91 °C [1, с. 213]

Рис. 2.2.1.7. Изотермы растворимости водорода в LaCo_5 . Сорбция при температурах: 1 – 293, 2 – 313, 3 – 333, 4 – 353 К [3]

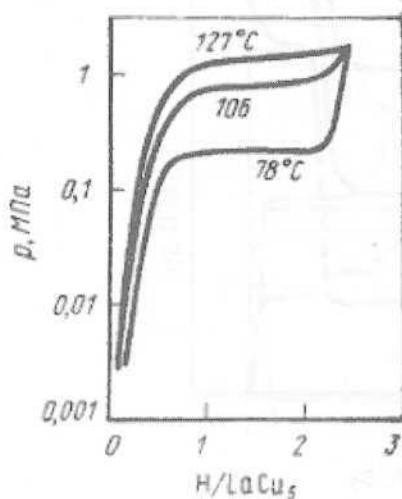
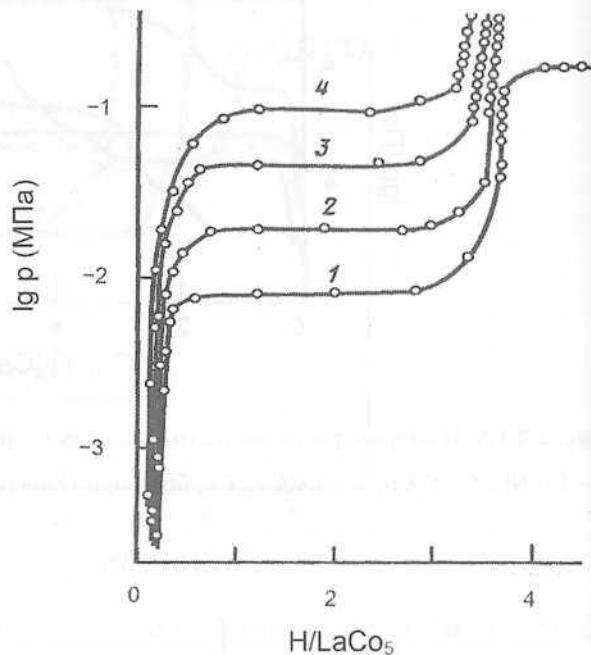


Рис. 2.2.1.8. Изотермы растворимости водорода в LaCu_5 . Десорбция при температурах 78, 105 и 127 °C [1, с. 214]

Рис. 2.2.1.9. Изотермы растворимости водорода в LaNi_x . Десорбция при температуре 40°C [1, с. 214]

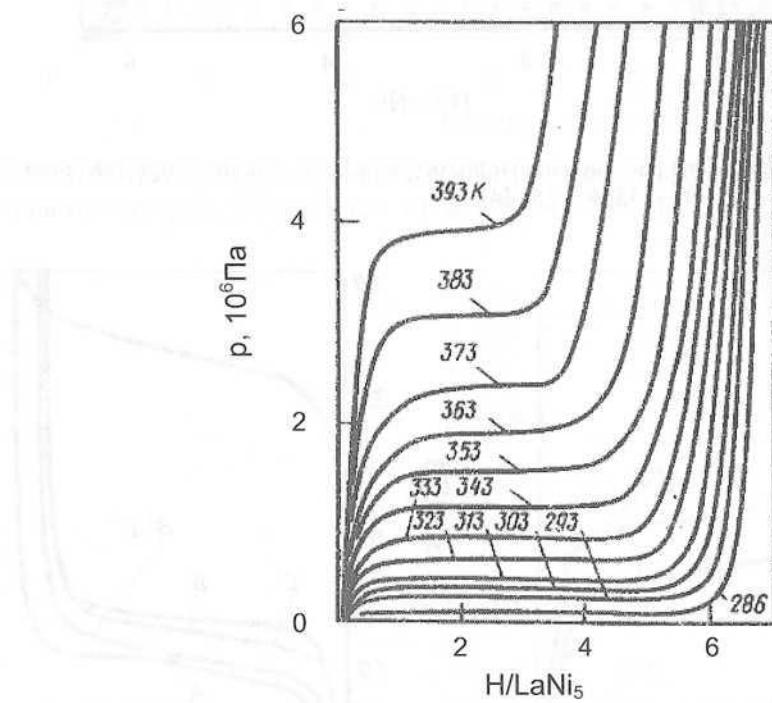
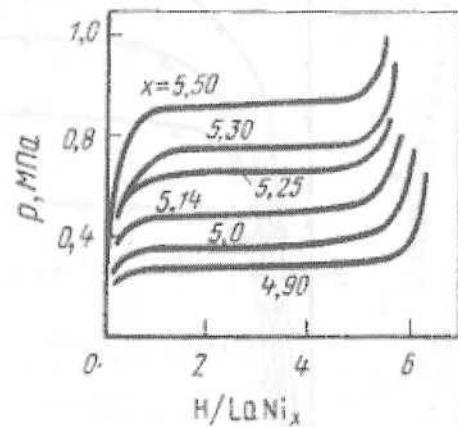


Рис. 2.2.1.10. Изотермы растворимости водорода в LaNi_5 . Десорбция при температурах 286–393 K [2, с. 88]

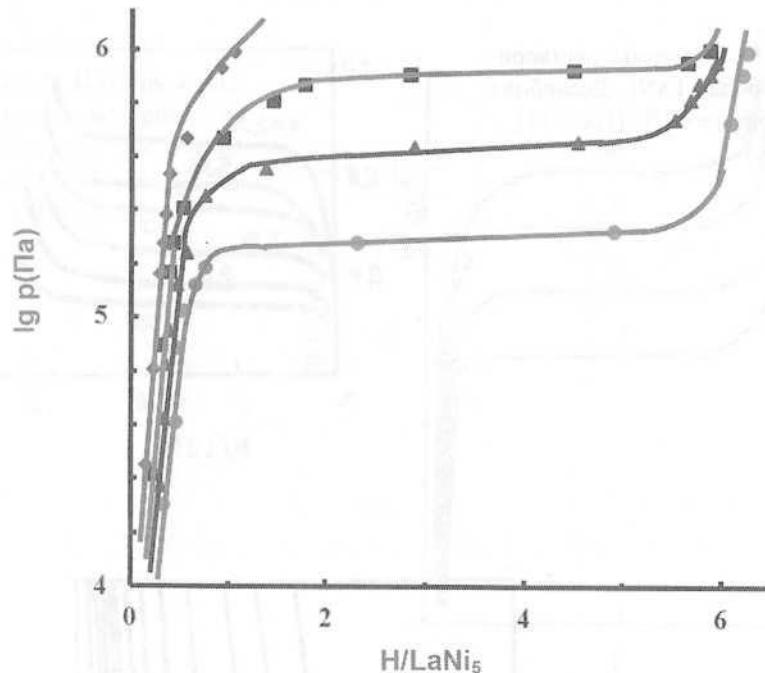


Рис. 2.2.1.11. Изотермы растворимости водорода в LaNi_5 . Сорбция при температурах, К: ● – 293, ▲ – 313, ■ – 333, ♦ – 353 [4]

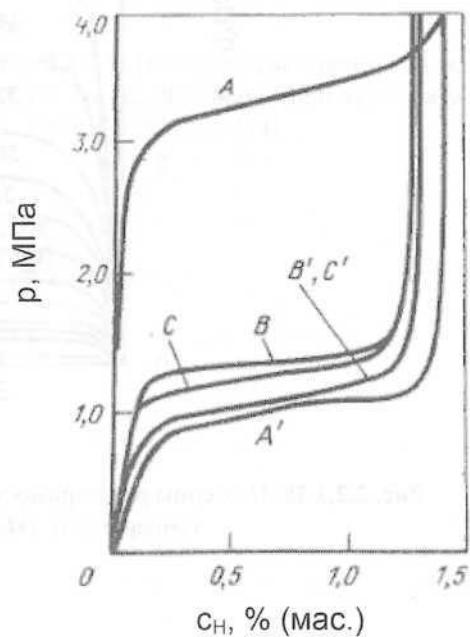


Рис. 2.2.1.12. Изотермы растворимости водорода в LaNi_5 . Образцы из слитка, отожженного при 1100 °С после первого (AA'), второго (BB'), третьего (CC') циклов сорбции (ABC) – десорбции (A'B'C') [5]

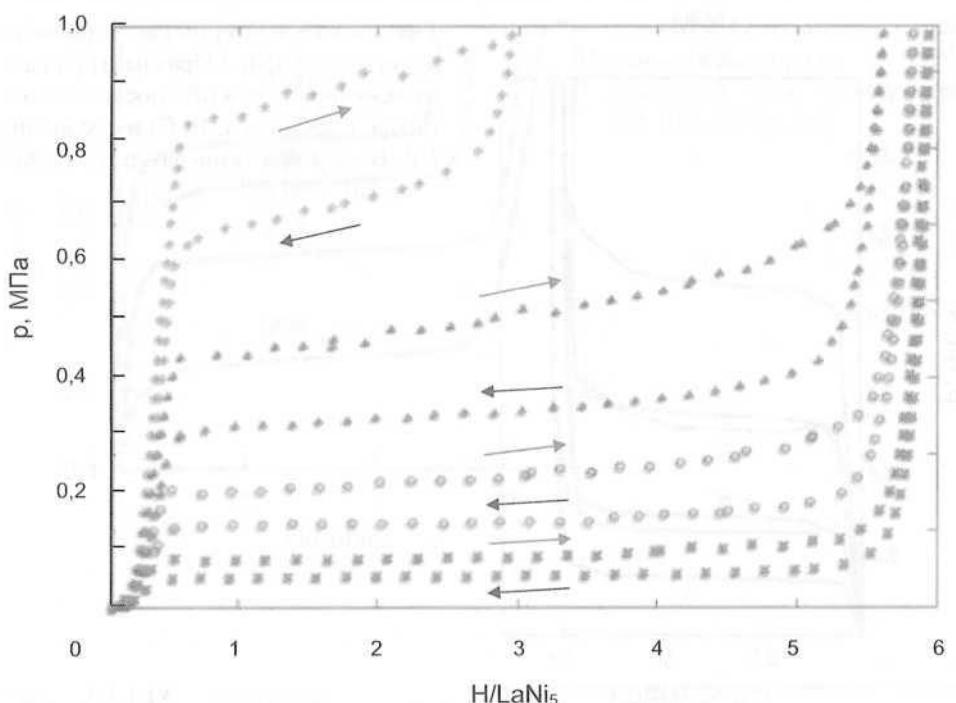


Рис. 2.2.1.13. Изотермы растворимости водорода в LaNi_5 . Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах, $^{\circ}\text{C}$: $\text{x} - 0$, $\text{o} - 20$, $\blacktriangle - 40$, $\blacksquare - 60$ [6]

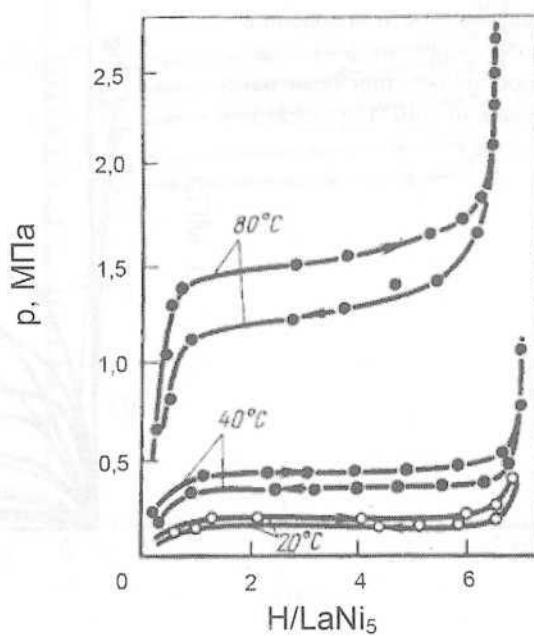


Рис. 2.2.1.14. Изотермы растворимости водорода в LaNi_5 . Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 20, 40 и 80 $^{\circ}\text{C}$ [1, с. 215]

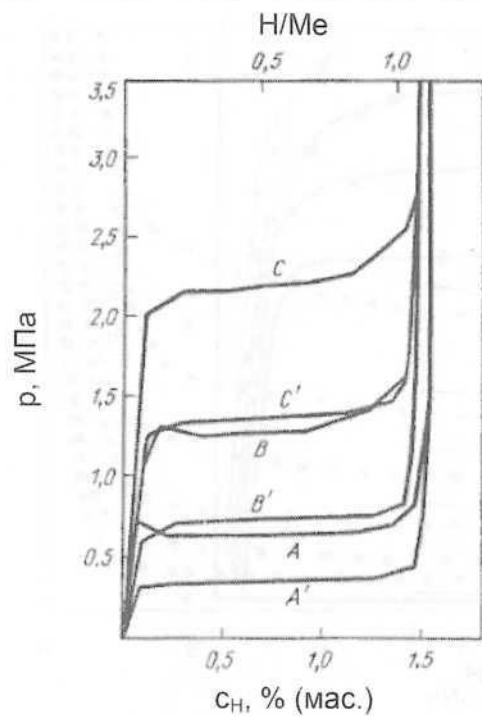
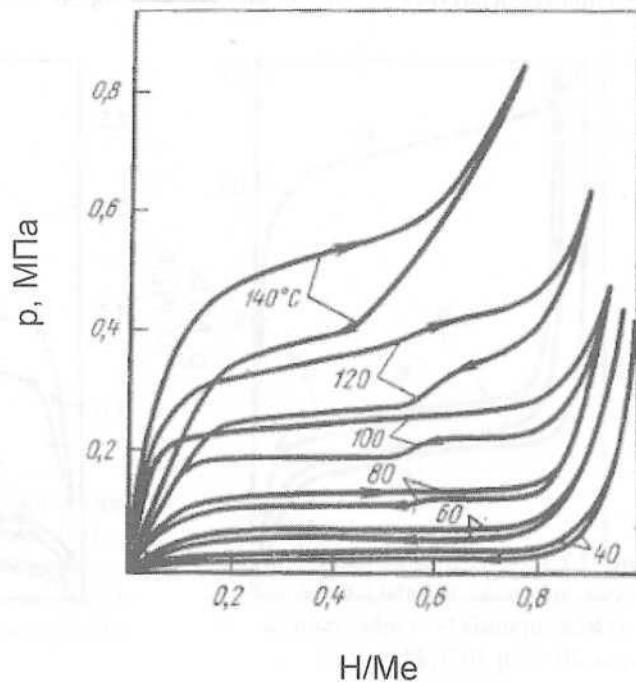


Рис. 2.2.1.15. Изотермы растворимости водорода в LaNi_5 . Образцы из сплава, отожженного при 430°C после каждого цикла. Сорбция (A, B, C) и десорбция (A', B', C') при температурах, $^\circ\text{C}$: AA' = -40, BB' = 60; CC' = 80 [5]

Рис. 2.2.1.16. Изотермы растворимости водорода в LaNi_5 . Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах $40\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ [1, с. 215; 2, с. 88]



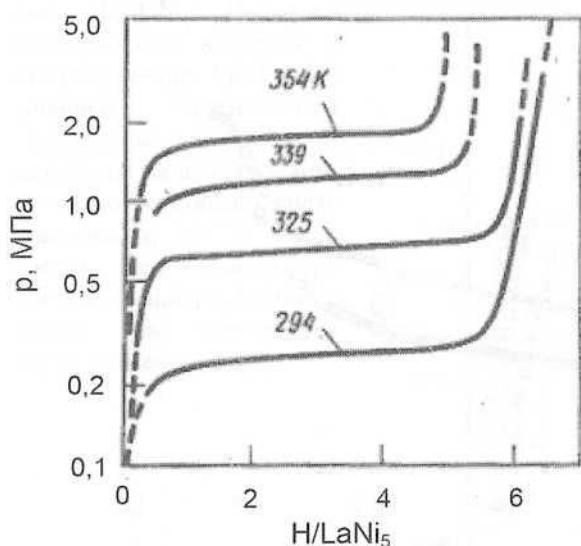
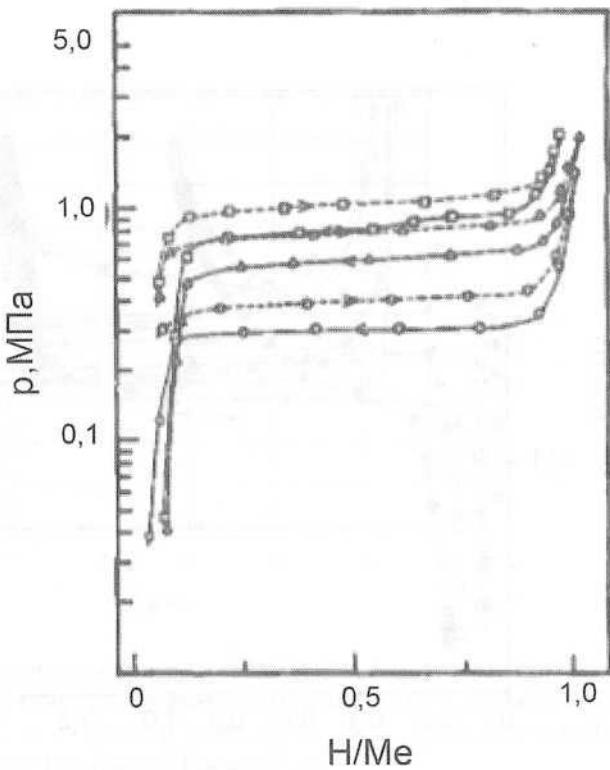


Рис. 2.2.1.17. Изотермы растворимости водорода в LaNi₅. Десорбция при температурах 294–354 К [2, с. 89]

Рис. 2.2.1.18. Изотермы растворимости водорода в LaNi₅. Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах, К: о – 313, Δ – 333, □ – 343 (после активации при 298 К) [7]



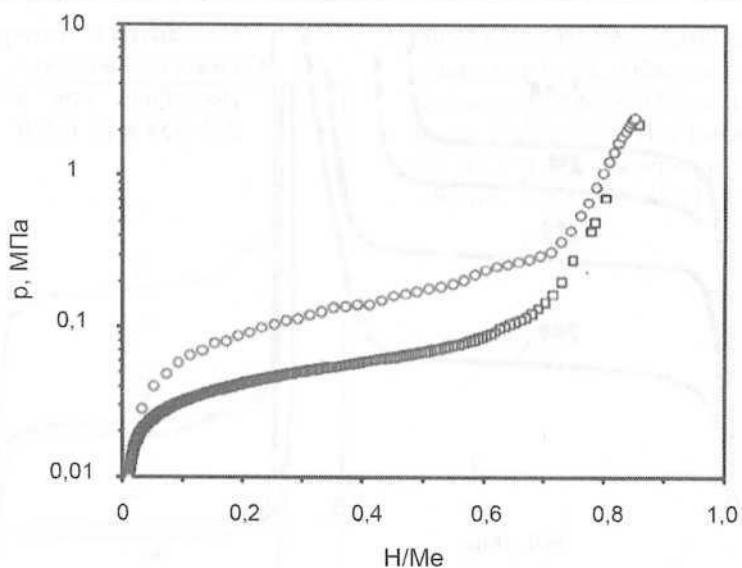


Рис. 2.2.1.19. Изотермы растворимости водорода для композиционного материала на основе LaNi_5 (Hy-Stor 208 от компании Ergenics). Сорбция (\circ) и десорбция (\square) водорода при температуре 27°C [8]

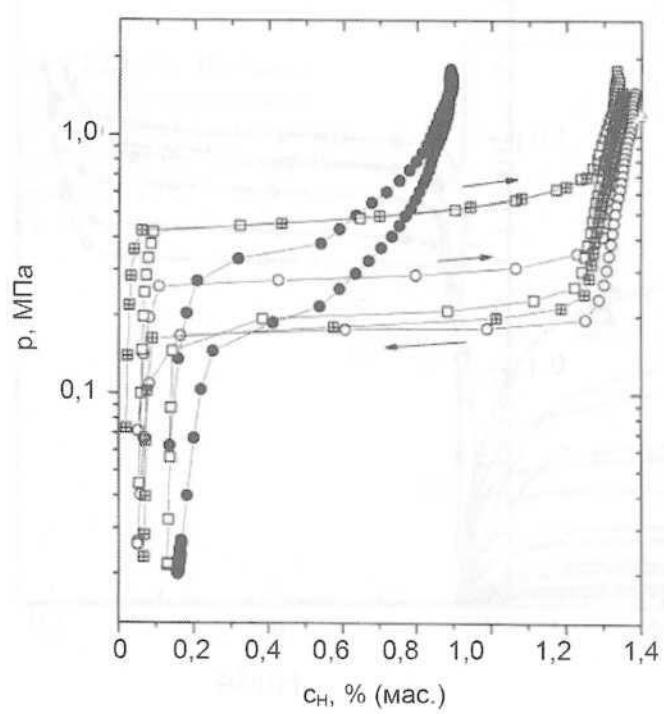


Рис. 2.2.1.20. Изотермы растворимости водорода в LaNi_5 . Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) образцами сплава: \circ – в литом состоянии, \bullet – измельченного в течение 5 ч, \square – после отжига при температуре 500°C в течение 1 ч, \blacksquare – после отжига при температуре 550°C в течение 3 ч [9]

Рис. 2.2.1.21. Изотермы растворимости водорода в интерметаллиде LaNi_5 , полученном механическим сплавлением. Сорбция и десорбция газа образцами: \circ – непосредственно после измельчения, \square – после отжига при температуре 500°C в течение 1 ч, Δ – после отжига при температуре 600°C в течение 1 ч [9]

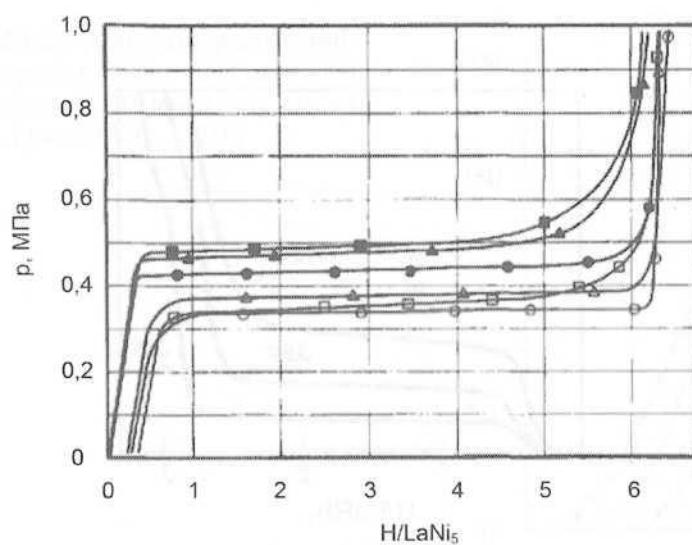
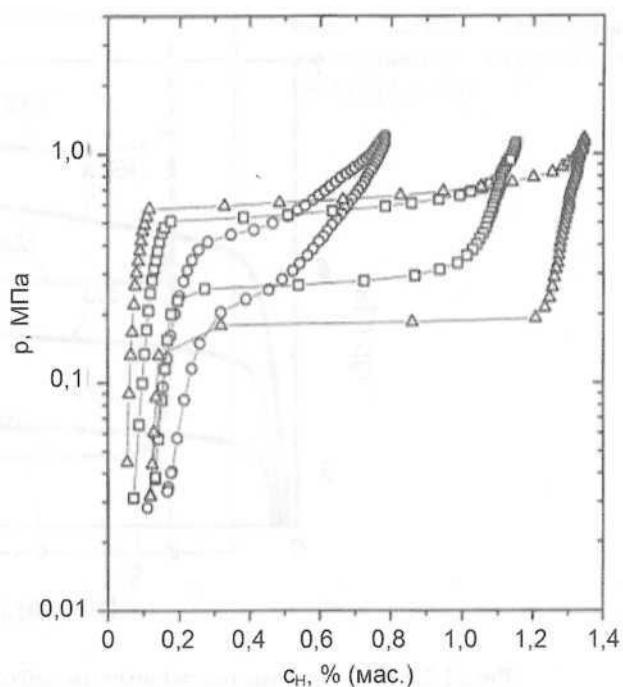


Рис. 2.2.1.22. Изотермы растворимости водорода в LaNi_5 . Сорбция и десорбция газа образцами, которые были получены различными методами: \bullet , \circ – индукционной плавкой в холодном тигле; \blacksquare , \square – дуговой плавкой; \blacktriangle , Δ – дуговой плавкой с последующим отжигом при 1100°C в течение 1,5 ч [10]

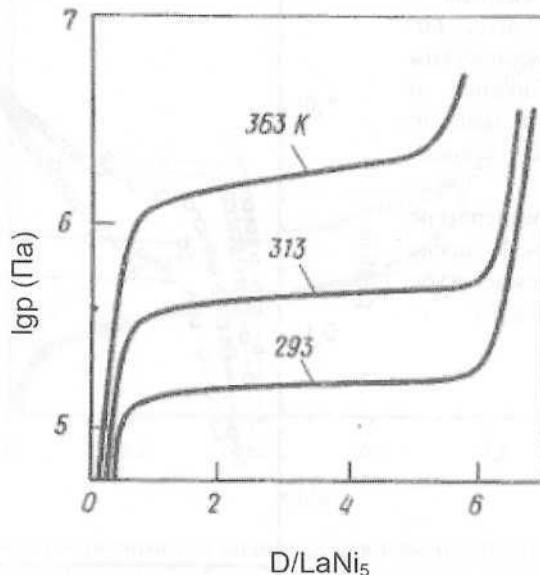


Рис. 2.2.1.23. Изотермы растворимости дейтерия в LaNi₅ [2, с. 89]

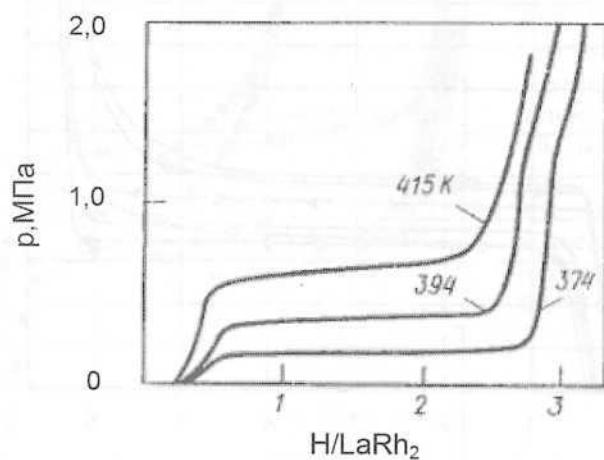


Рис. 2.2.1.24. Изотермы растворимости водорода в LaRh₂. Десорбция при температурах 374, 394 и 415 К [2, с. 93]

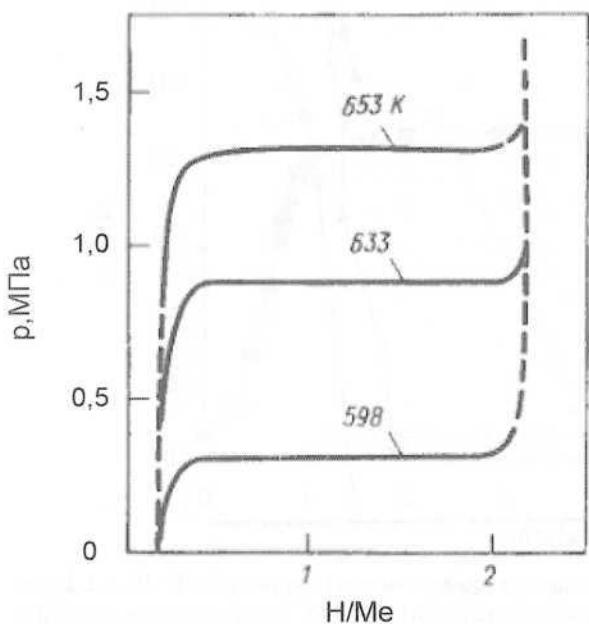


Рис. 2.2.1.25. Изотермы растворимости водорода в CeMg_{12} [2, с. 93]

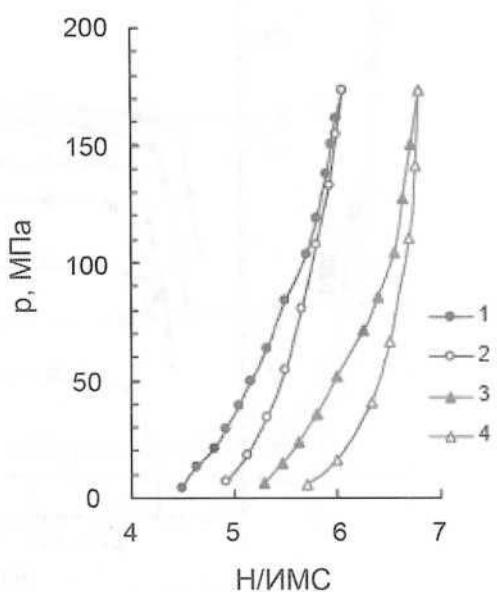


Рис. 2.2.1.26. Изотермы растворимости водорода в CeCo_3 . Сорбция (1, 3) и десорбция (2, 4) при температурах 20 °C(1, 2) и -70 °C(3, 4) [11]

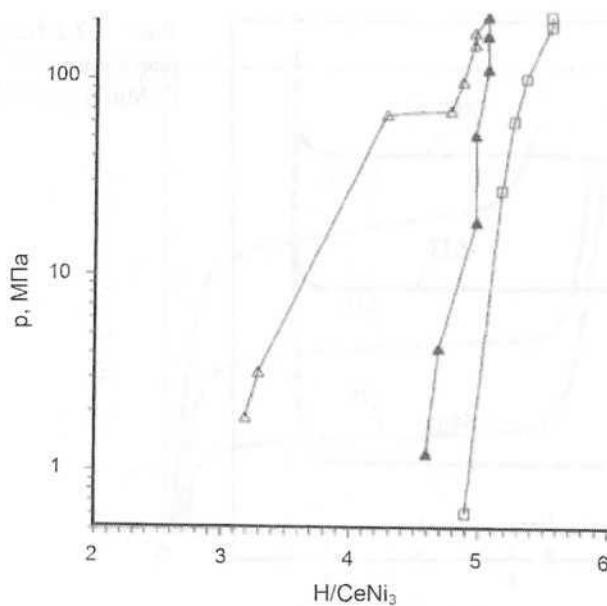


Рис. 2.2.1.27. Изотермы растворимости водорода в CeNi₃: Δ — сорбция, 20 °C; ▲ — десорбция, 20 °C; □ — сорбция, -78 °C [12]

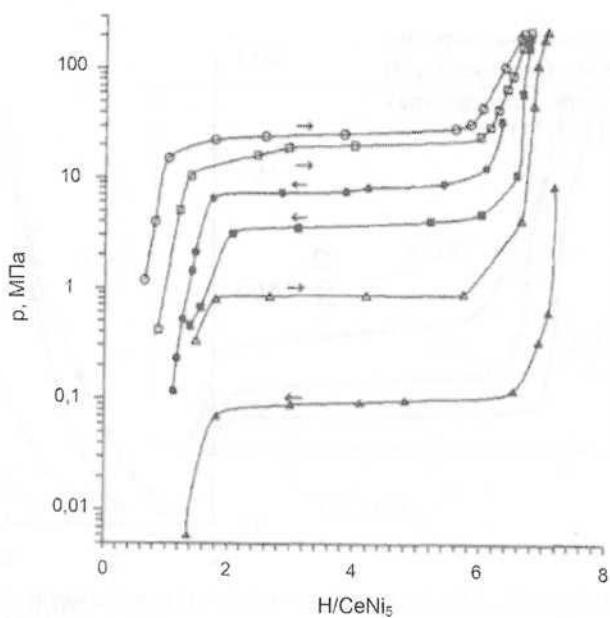


Рис. 2.2.1.28. Изотермы растворимости водорода в CeNi₃. Температура сорбции (→), K: ○ — 295, □ — 273, Δ — 195. Температура десорбции(←), K: ● — 295, ■ — 273, ▲ — 195 [13]

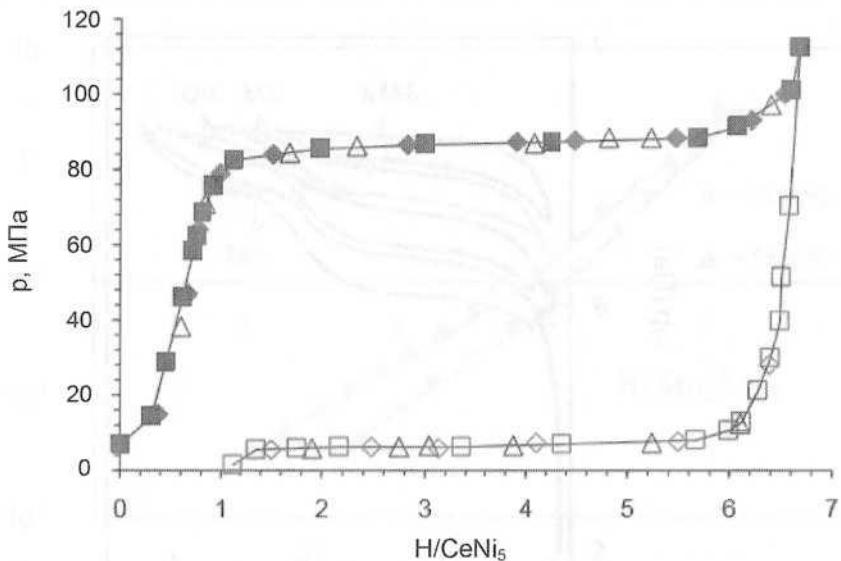


Рис. 2.2.1.29. Изотермы растворимости водорода в CeNi_5 (сорбция и десорбция, первый цикл, температура – 295 К). Дисперсность порошка интерметаллида, мкм: >200 (квадраты), 50–200 (треугольники), <50 (ромбы) [14]

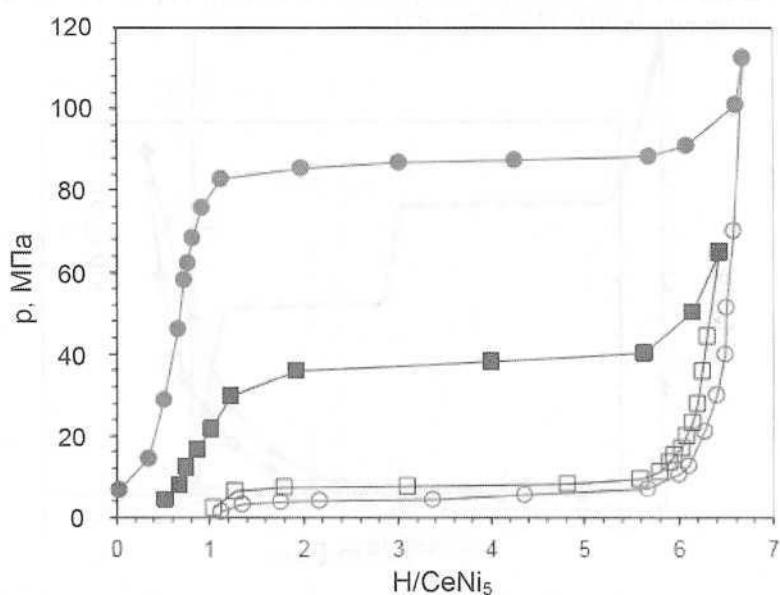


Рис. 2.2.1.30. Изотермы растворимости водорода в CeNi_5 . Сорбция и десорбция для первого и второго циклов при температуре 295 К: ● – сорбция, 1-й цикл; ○ – десорбция, 1-й цикл; ■ – сорбция, 2-й цикл; □ – десорбция, 2-й цикл [14]

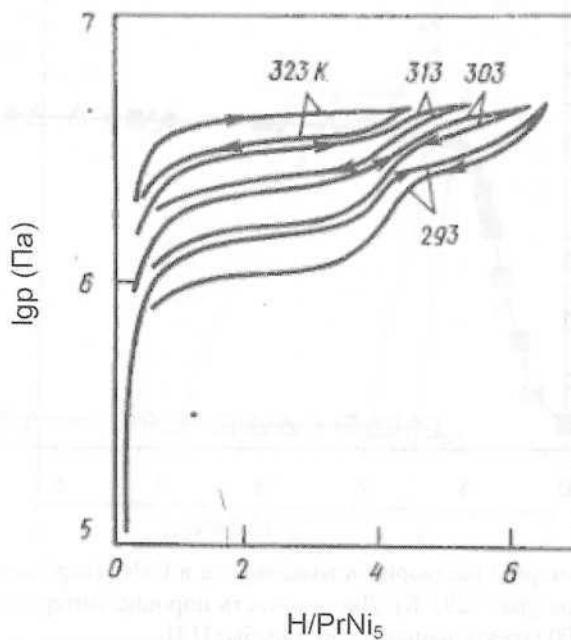


Рис. 2.2.1.31. Изотермы растворимости водорода в PrNi_5 . Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 293–323 К [2, с. 97]

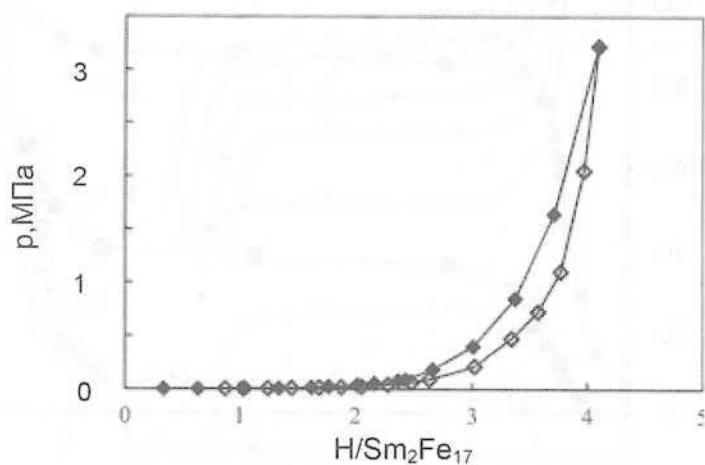


Рис. 2.2.1.32. Изотермы растворимости водорода в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Сорбция (\blacklozenge) и десорбция (\lozenge) при температуре 250 °C [15]

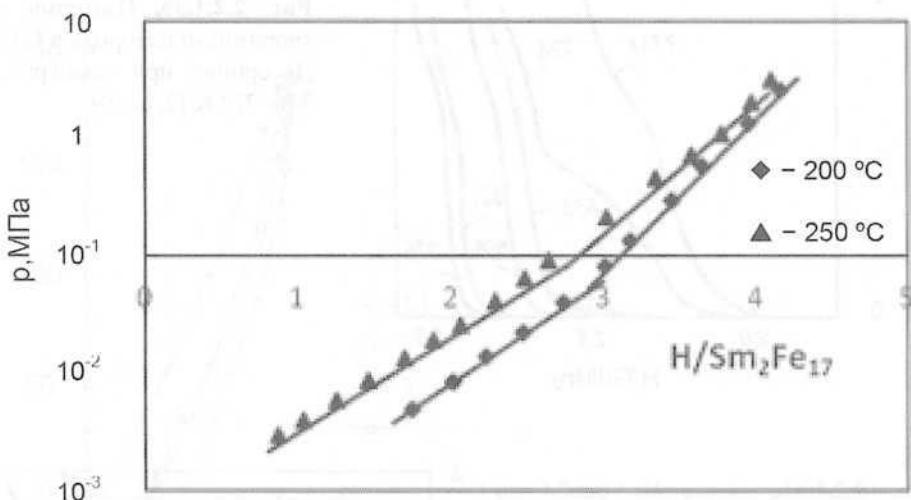


Рис. 2.2.1.33. Изотермы растворимости водорода в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Десорбция при температурах 200 и 250 $^\circ\text{C}$ [15]

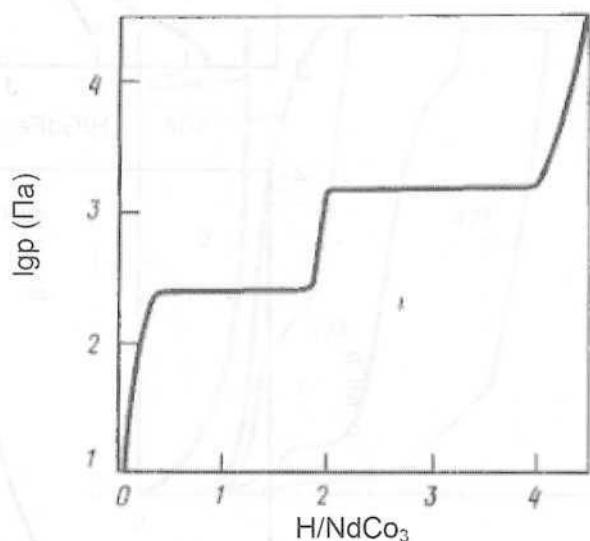


Рис. 2.2.1.34. Изотермы растворимости водорода в NdCo_3 . Десорбция при температуре 353 K [2, с. 98]

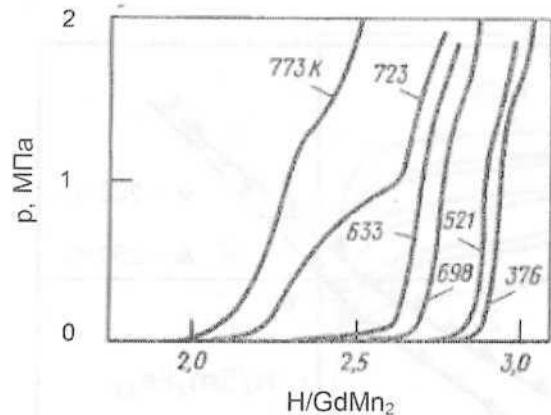


Рис. 2.2.1.35. Изотермы растворимости водорода в GdMn₂. Десорбция при температурах 376–773 К [2, с. 99]

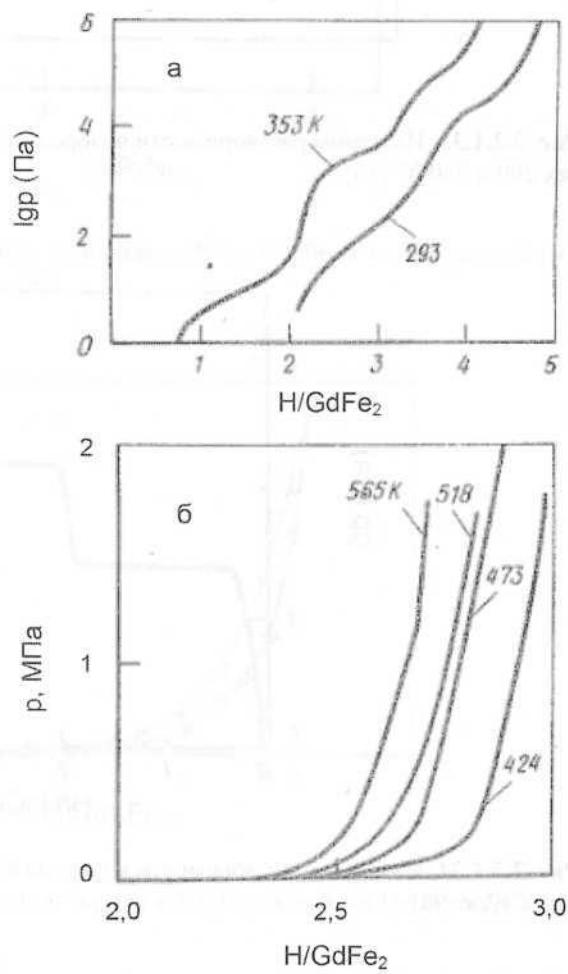


Рис. 2.2.1.36. Изотермы растворимости водорода в GdFe₂. Десорбция при температурах 293–353 К (а) и 424–565 К (б) [2, с. 99]

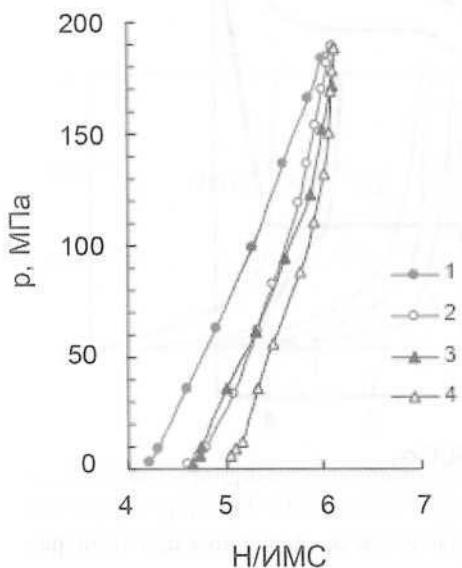


Рис. 2.2.1.37. Изотермы растворимости водорода в GdFe₃. Сорбция (1, 3) и десорбция (2, 4) при температурах 20 °C (1, 2) и -50 °C (3, 4) [11]

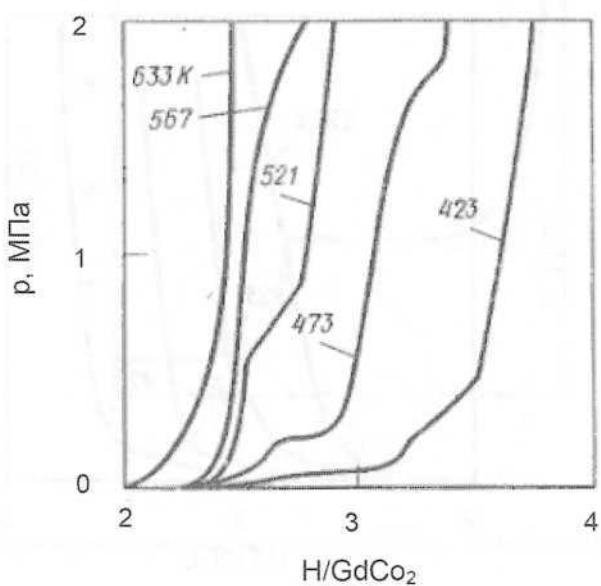


Рис. 2.2.1.38. Изотермы растворимости водорода в GdCo₂. Десорбция при температурах 423–633 K [2, с. 99]

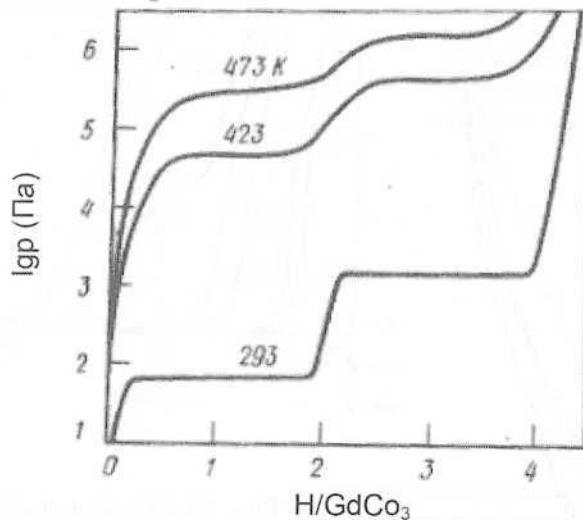


Рис. 2.2.1.39. Изотермы растворимости водорода в GdCo_3 . Десорбция при температурах 293, 423 и 473 К [2, с. 100]

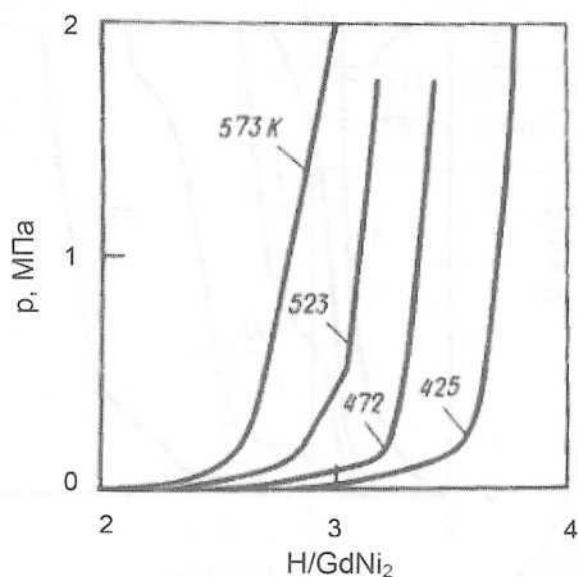


Рис. 2.2.1.40. Изотермы растворимости водорода в GdNi_2 . Десорбция при температурах 425–573 К [2, с. 100]

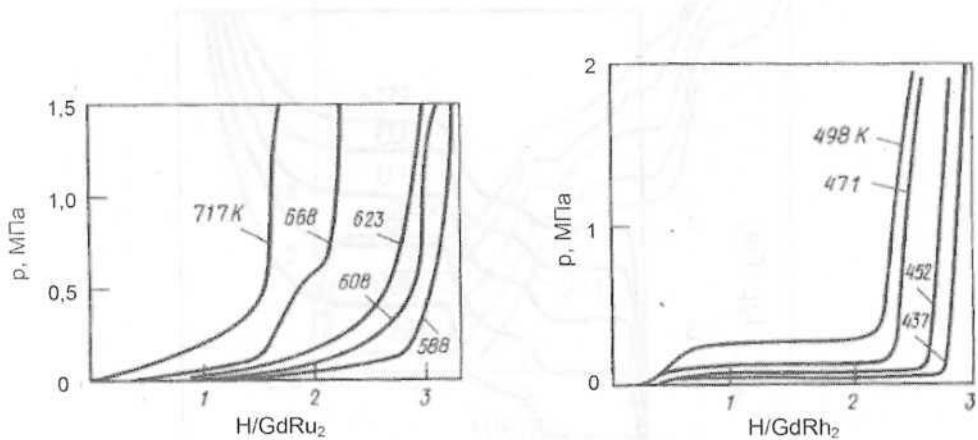


Рис. 2.2.1.41. Изотермы растворимости водорода в GdRu₂(а) и GdRh₂(б). Десорбция при температурах 588–717 К и 437–498 К [2, с. 100]

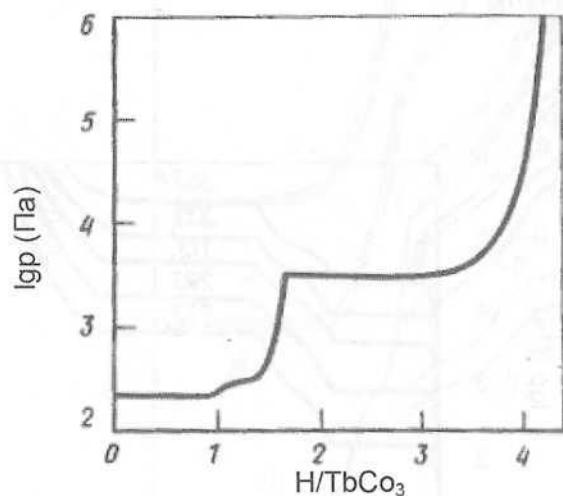


Рис. 2.2.1.42. Изотермы растворимости водорода в TbCo₃. Десорбция при температуре 293 К [2, с. 100]

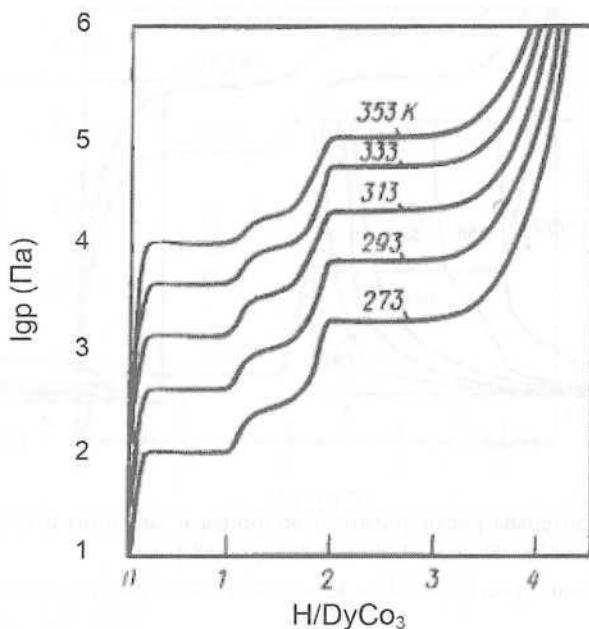


Рис. 2.2.1.43. Изотермы растворимости водорода в DyCo_3 . Десорбция при температурах 273–353 К [2, с. 101]

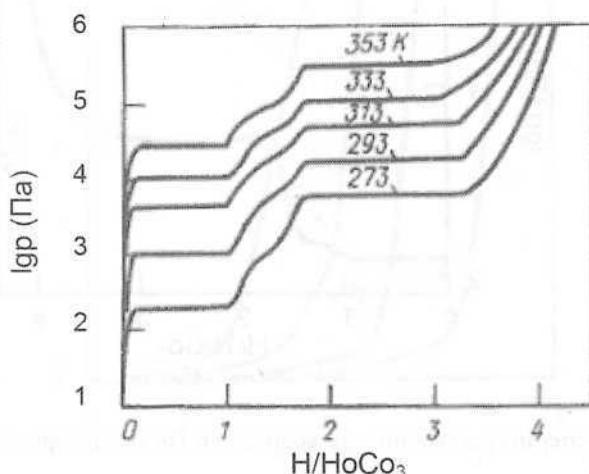


Рис. 2.2.1.44. Изотермы растворимости водорода в HoCo_3 . Десорбция при температурах 273–353 К [2, с. 101]

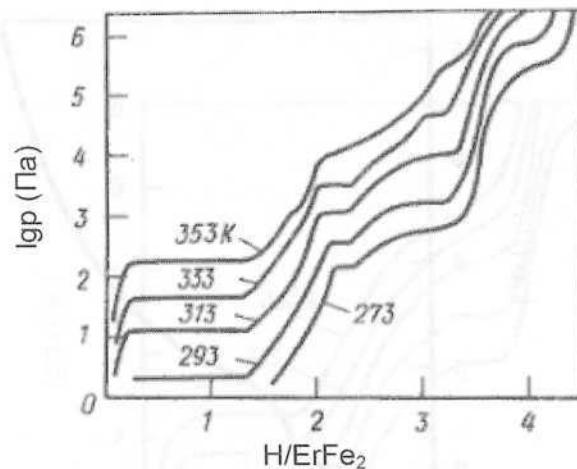


Рис. 2.2.1.45. Изотермы растворимости водорода в ErFe_2 . Десорбция при температурах 273–353 К [2, с. 101]

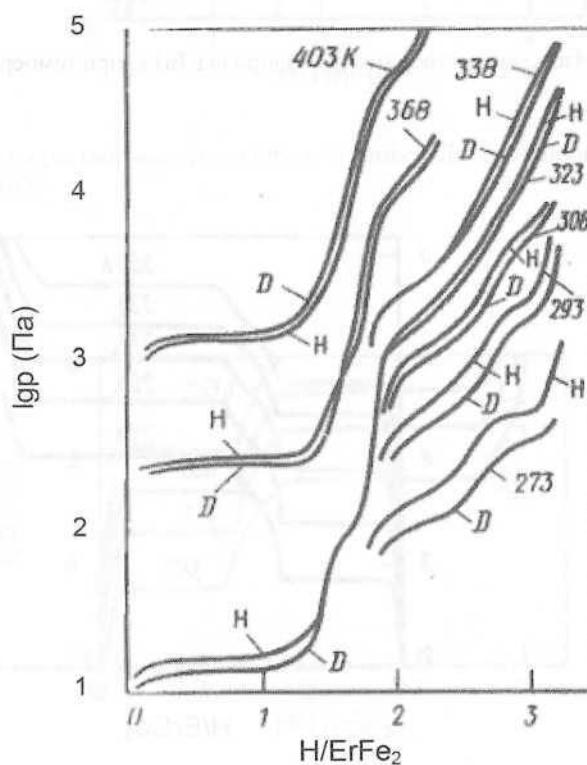


Рис. 2.2.1.46. Изотермы растворимости водорода (H) и дейтерия (D) в ErFe_2 . Сорбция при температурах 273–403 К [2, с. 101]

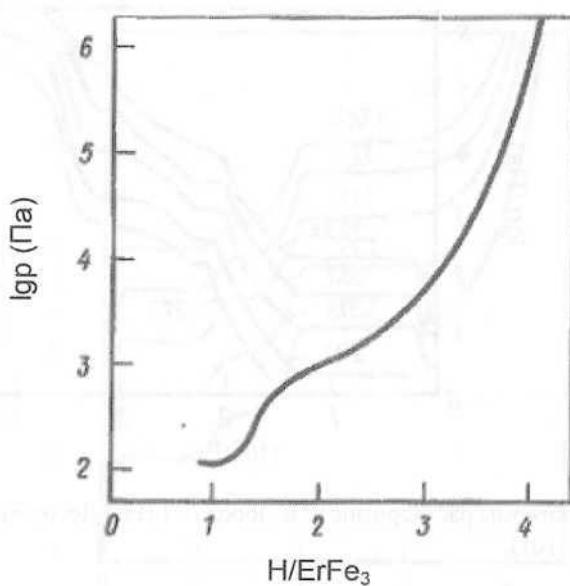


Рис. 2.2.1.47. Изотерма растворимости водорода в ErFe_3 при температуре 273 К [2, с. 102]

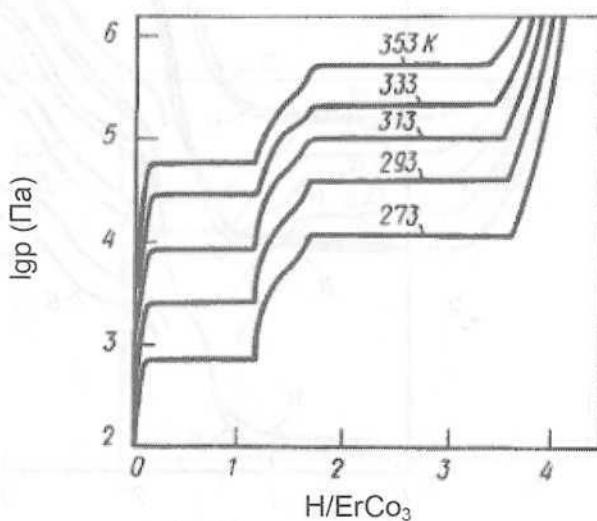


Рис. 2.2.1.48. Изотермы растворимости водорода в ErCo_3 . Десорбция при температурах 273–353 К [2, с. 102]

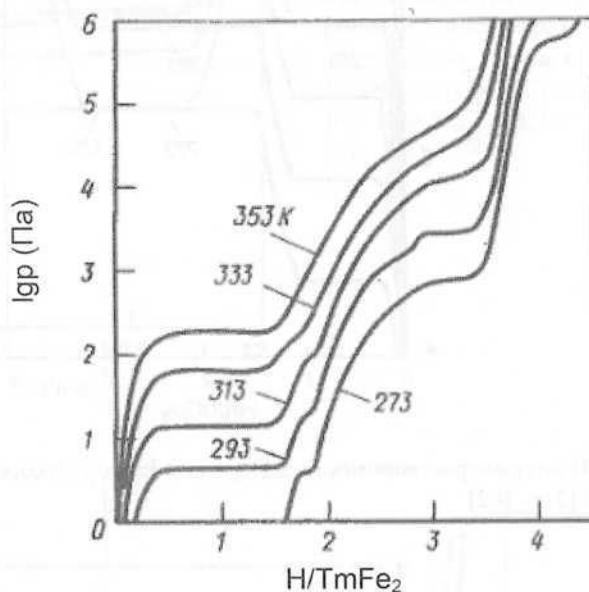


Рис. 2.2.1.49. Изотермы растворимости водорода в TmFe_2 . Десорбция при температурах 273–353 К [2, с. 102]

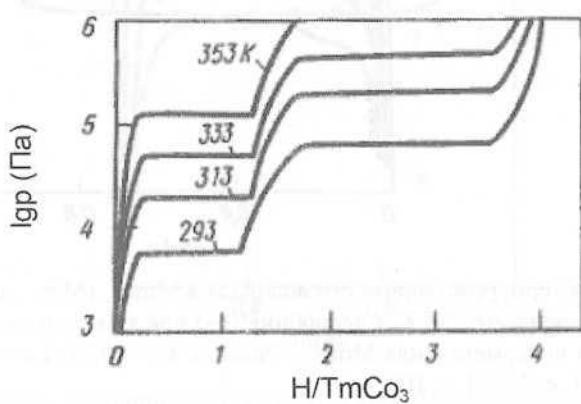


Рис. 2.2.1.50. Изотермы растворимости водорода в TmCo_3 . Десорбция при температурах 293–353 К [2, с. 102]

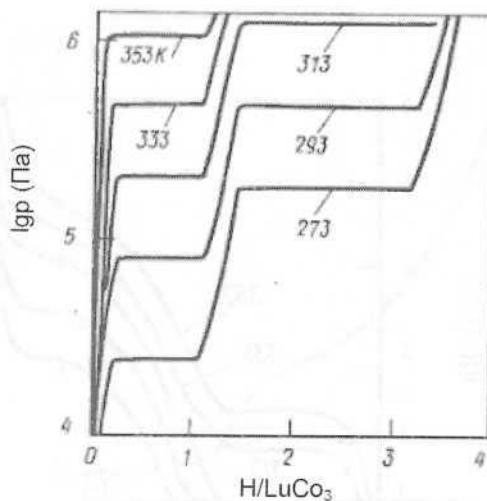


Рис. 2.2.1.51. Изотермы растворимости водорода в LuCo_3 . Десорбция при температурах 273–353 К [2, с. 102]

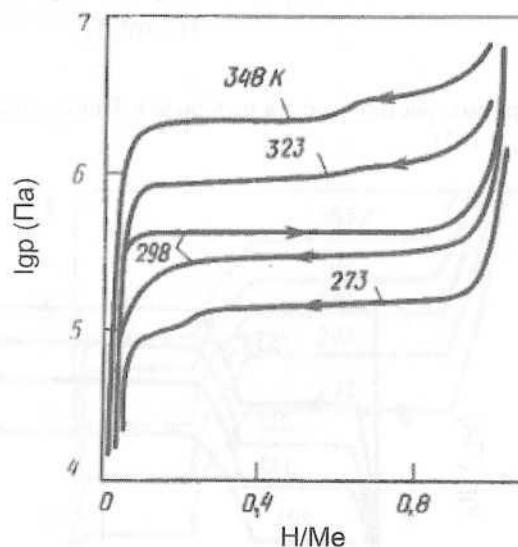


Рис. 2.2.1.52. Изотермы растворимости водорода в MmNi_5 (Mm – мишиметалл¹). Сорбция (→) при температуре 298 К и десорбция (←) при температурах 273–348 К. Элементный состав интерметаллида MmNi_5 , %(мас.): Ce – 0,25; La – 20,1; Pr – 3,0; Nd – 9,3; Ni – ост. [1, с. 232; 2, с. 103]

¹ Мишиметалл (неразделенная смесь редкоземельных элементов в их природном соотношении) может рассматриваться в системе MmNi_5 – водород как один компонент бинарного интерметаллида (Прим. авт.).

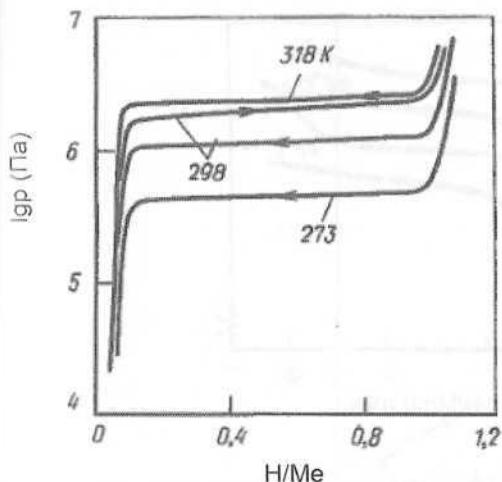


Рис. 2.2.1.53. Изотермы растворимости водорода в MmNi₅. Сорбция (→) при температуре 298 К и десорбция (←) при температурах 273, 293, 318 К. Элементный состав интерметаллида MmNi₅, % (мас.): Ce – 8,33; La – 11,7; Pr – 1,39; Nd – 11,1; Ni – ост. [1, с. 232; 2, с. 103]

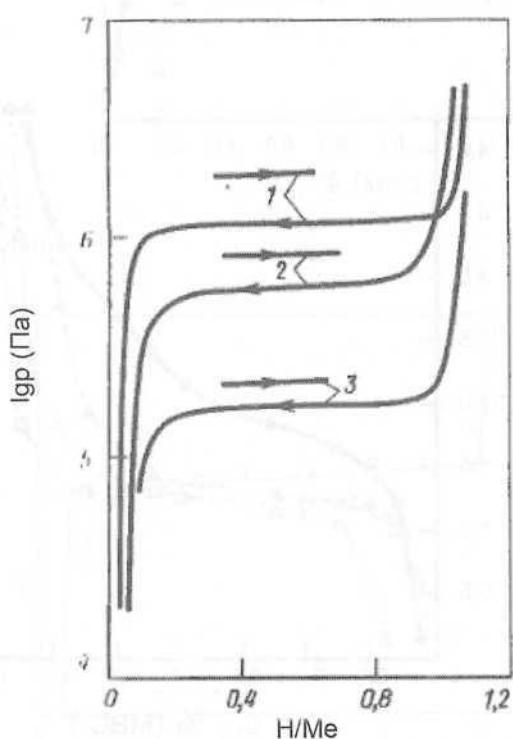


Рис. 2.2.1.54. Изотермы растворимости водорода в MmNi₅. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 298 К. Элементный состав интерметаллида MmNi₅, % (мас.):
 1) Ce – 8,33; La – 11,7; Pr – 1,39; Nd – 11,1; Ni – 67,0;
 2) Ce – 3,83; La – 20,6; Pr – 0,73; Nd – 5,54; Ni – 68,9;
 3) Ce – 0,21; La – 31,4; Pr – 0,10; Nd – 0,9; Ni – 67,2 [2, с. 103]

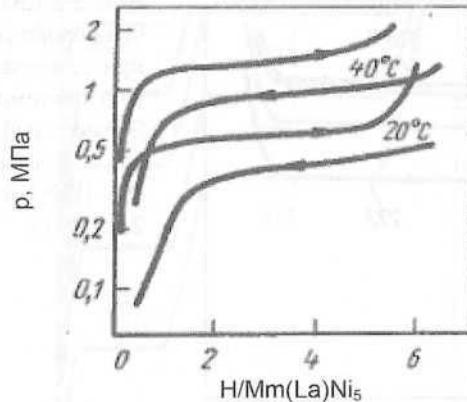


Рис. 2.2.1.55. Изотермы растворимости водорода в $\text{Mm}(\text{La})\text{Ni}_5^2$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 20 и 40 °C [1, с. 232]

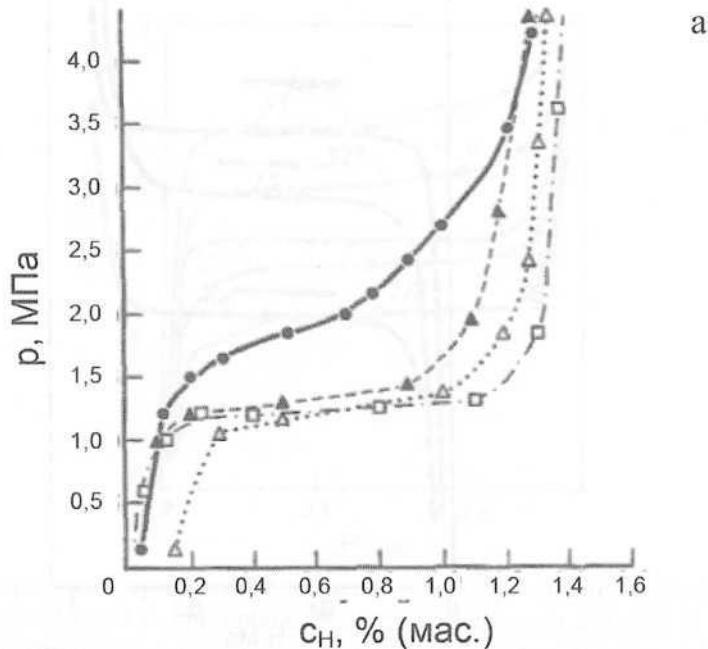


Рис. 2.2.1.56. Изотермы растворимости водорода в $\text{MmNi}_{5\pm\delta}$. Десорбция при температурах 296 K (а) и 273 K (б). Избыток мишметалла, % (мас.): ● – 1, ▲ – 5, □ – 10, Δ – 15 [16]

²Mm(La) – лантановый мишметалл (Прим. авт.).

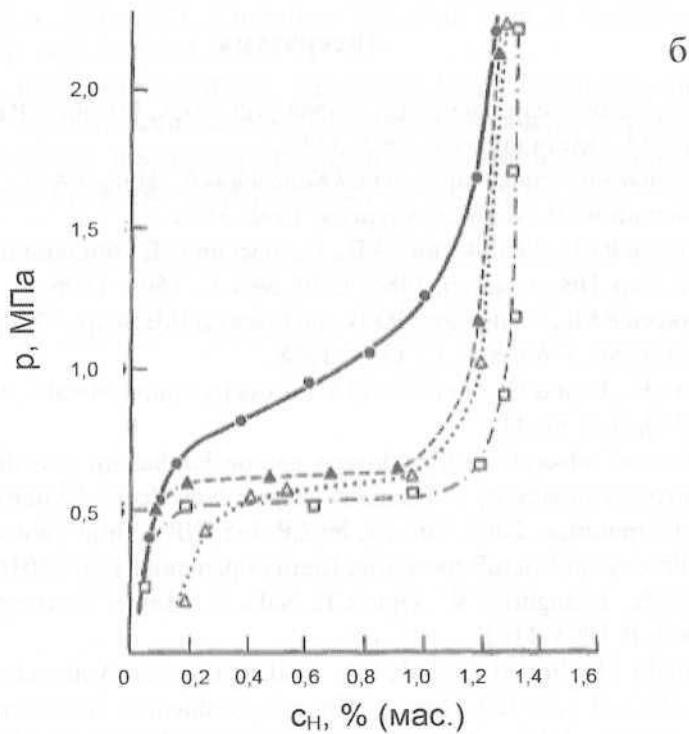
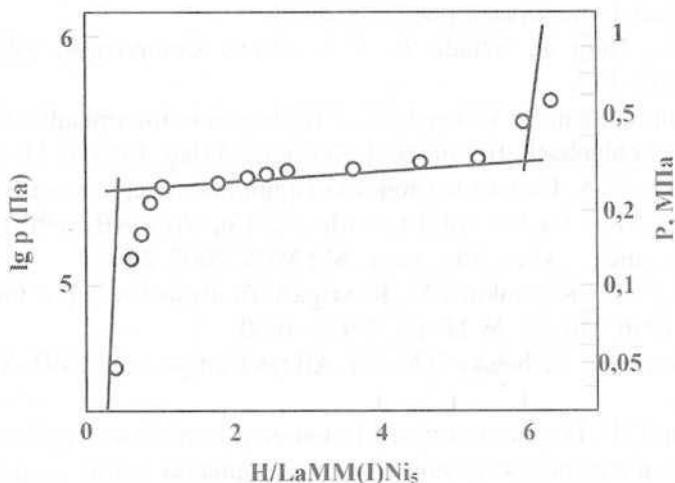


Рис. 2.2.1.56 (окончание)

Рис. 2.2.1.57. Изотерма растворимости водорода в LaMM(I)Ni_5 . Сорбция при температуре 293 K (расчетная кривая и экспериментальные данные). LaMM(I) – мишметалл, полученный из лантанового концентрата, в котором массовая доля оксидов других РЗМ составляет около 4% [17]

Литература

1. Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
2. Гидридные системы: Справ. изд. / Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. М.: Металлургия, 1992. 352 с.
3. Патрикес Ю.Б., Левинский Ю.В., Бадовский В.В., Филянд Ю.М. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. 1984. Т. 20, № 9. С. 1503–1506.
4. Патрикес Ю.Б., Левинский Ю.В., Бадовский В.В. и др. // Журн. физической химии. 1986. Т. 60, №.6. С. 1344–1348.
5. Nomura K., Urano H., Ono S. et al.// J. Less Common Metals. 1985. Vol. 107. P. 221–230. Цит. по: [1].
6. The heat of adsorption of hydrogen gas on lanthanum pentanickel/ Davis R. [Электронный ресурс] // Themicro Report Newsletter / Micromeritics Instrument Corporation. 2008. Vol. 19. № 2.Р. 4–5. URL : <http://www.micromeritics.com/Pressroom/MicroReport.aspx> (дата обращения 13.02.2016).
7. Yoshida A., Luangdilok W., Ogura T., Naka Y. // Int. J. Thermophys. 1989. Vol. 10, № 5. P. 1093–1102.
8. Pentimalli M., Imperi E., Salvo A. et al. // Energia, Ambiente e Innovazione. 2012. № 3. P. 122–127. Цит. по: Energia, Ambiente e Innovazione [Электронный ресурс]. URL: <http://www.enea.it/it/pubblicazioni/EAI/anno-2012/n.-3-maggio-giugno-2012/ternary-metal-hydrides.-development-of-a-microporous-matrix-composite-material-and-its-use-as-fixed-bed-in-a-solid-state-hydrogen-storage-tank> (дата обращения 29.09.2016).
9. Liang G., Huot J., Schulz R. // J. Alloys Compounds. 2001. Vol. 320, № 1. P. 133–139.
10. Percheron-Gurgan A., Welter J.-M. // Hydrogen in Intermetallic Compounds I / Ed. by L. Schlapbach. Berlin [etc.]: Springer-Verlag, 1988. P. 11–48.
11. Лушников С.А. Синтез и свойства гидридов интерметаллических соединений RT_3 (R – La, Ce, Gd, Er, T-Mn, Fe, Co, Ni) и AB_2 ($NbV(Fe, Co, Ni)$) : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2007. 24 с.
12. Verbetsky V.N., Klyamkin S.N., Kovriga A.Yu., Bespalov A.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. № 11–12. P. 997–1000.
13. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. // J. Alloys Compounds. 1993. Vol. 194, № 1. P. 41–45.
14. Клямкин С.Н. Неравновесные состояния и гистерезис сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах : Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2014. 246 с.
15. AnikinaE. Yu., Verbetsky V.N., Savchenko A.G. et al. // J. Alloys Compounds. 2015. Vol. 645. Suppl. 1. P. S257–S260.

-
16. Fyodorov R.A., Alisov S.I., Chubrikov V.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22. № 2–3. P. 225–231.
 17. Патрикесев Ю.Б., Филянд Ю.М., Бадовский В.В. Сплавы-накопители водорода для экологически чистых энергопреобразующих устройств // ГИРЕДМЕТ – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников : Юбилейный сборник. М. : ЦИНАО, 2001. С. 265–290.

2.2.2. Системы водорода с трехкомпонентными сплавами РЗМ

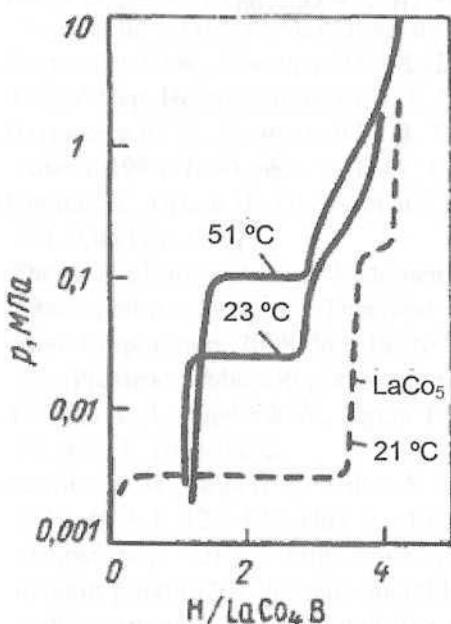
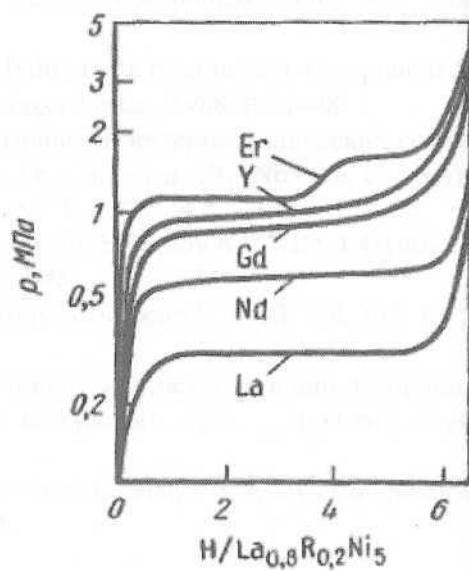


Рис. 2.2.2.1. Изотермы растворимости водорода в сплаве LaCo_4B . Десорбция при температурах 23 и 51 $^{\circ}\text{C}$. Штриховая линия – изотерма для системы LaCo_5 – водород при 21 $^{\circ}\text{C}$ [1, с. 214]

Рис. 2.2.2.2. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{La}_{0,8}\text{R}_{0,2}\text{Ni}_5$ (R – РЗМ). Десорбция при температуре 40 $^{\circ}\text{C}$ [1, с. 216]



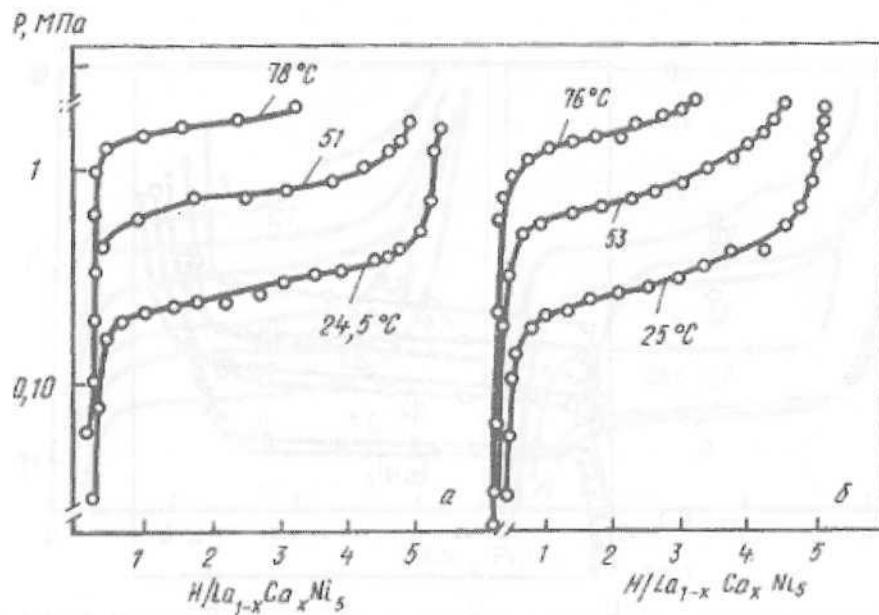
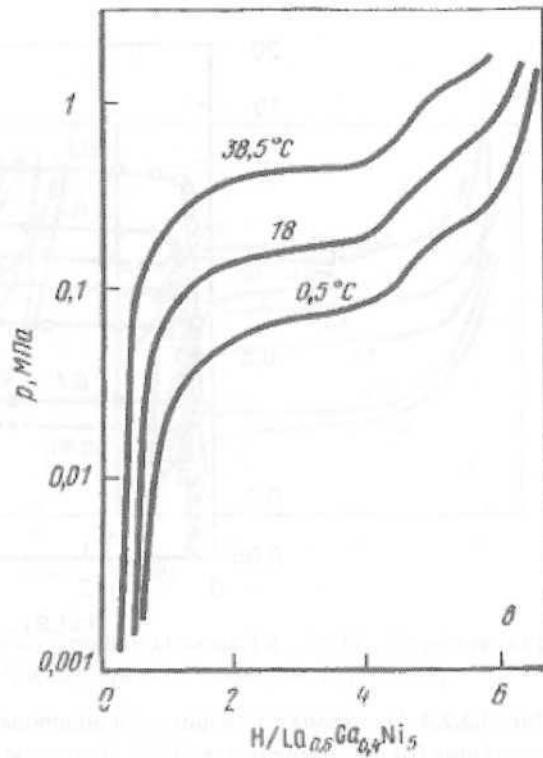


Рис. 2.2.2.3. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_5$: а – $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ni}_5$, б – $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{Ni}_5$, в – $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_5$. Десорбция [1, с. 216]



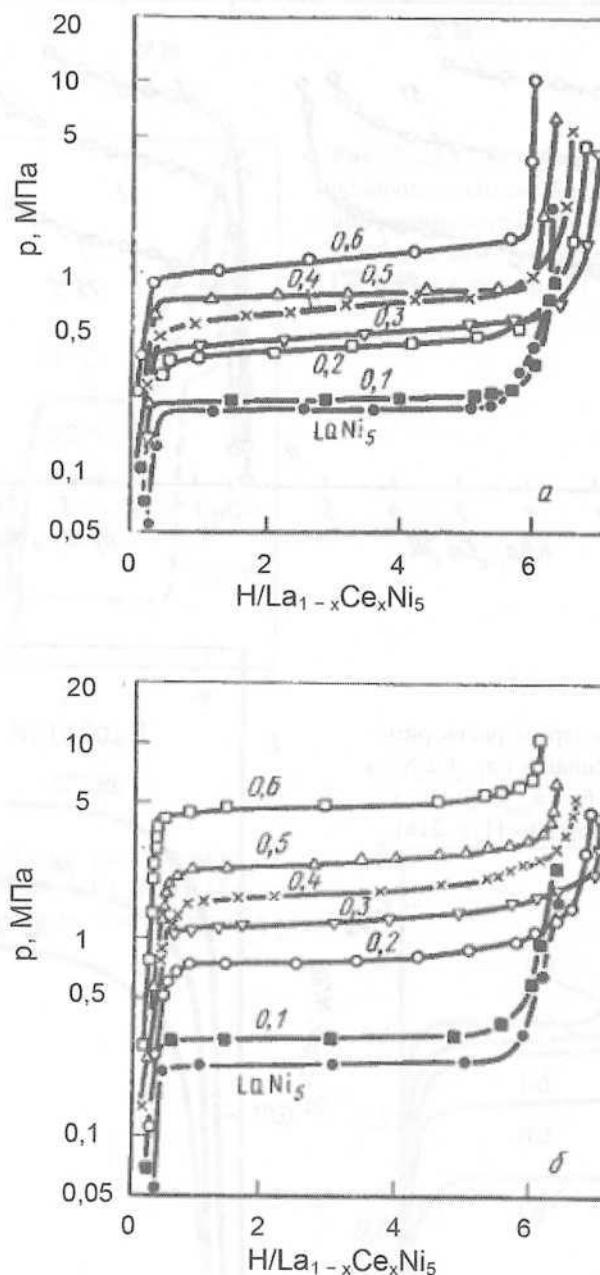


Рис. 2.2.2.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$. Сорбция (а) и десорбция (б) при температуре 20 °С. Числа у кривых – значения x [1, с. 217]

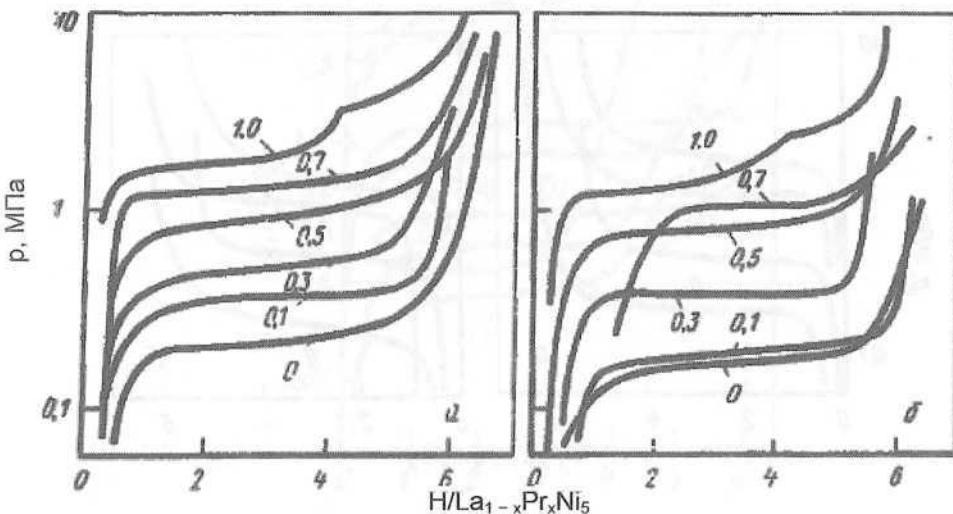


Рис. 2.2.2.5. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_5$. Сорбция (а) и десорбция (б) при температуре 20 °С. Числа у кривых – значения x [1, с. 218]

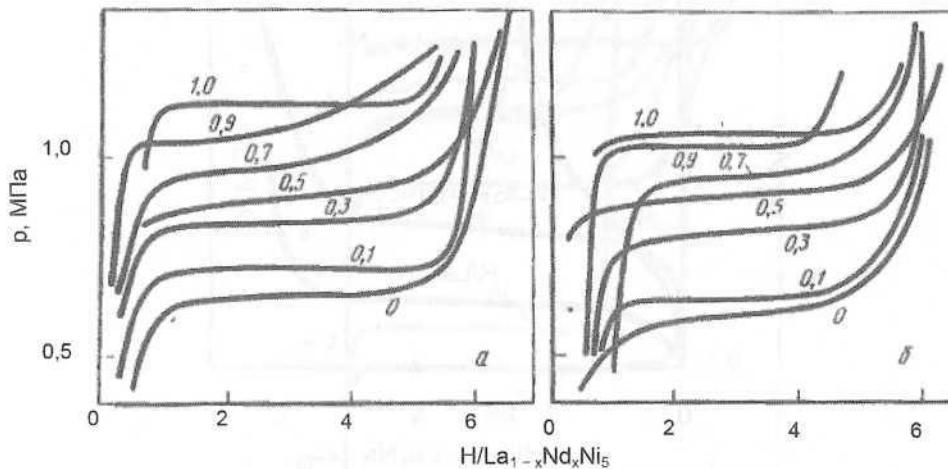


Рис. 2.2.2.6. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_5$. Сорбция (а) и десорбция (б) при температуре 20 °С. Числа у кривых – значения x [1, с. 217]

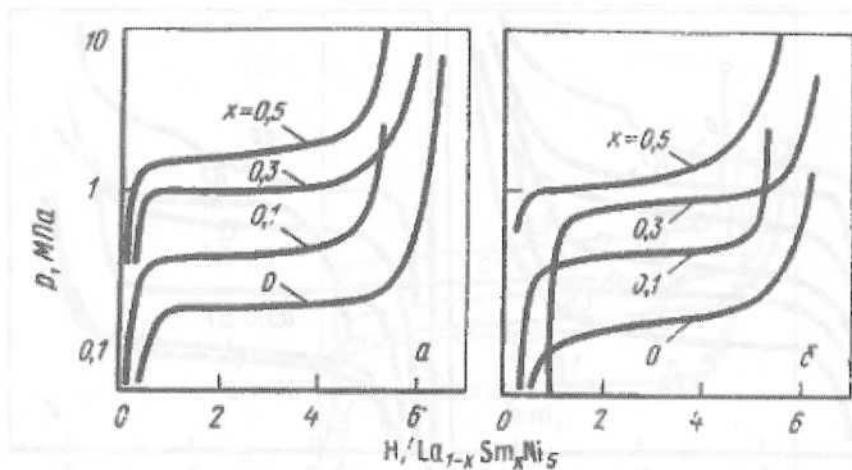


Рис. 2.2.2.7. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ni}_5$. Сорбция (а) и десорбция (б) при температуре 20 °С. Числа у кривых – значения x [1, с. 218]

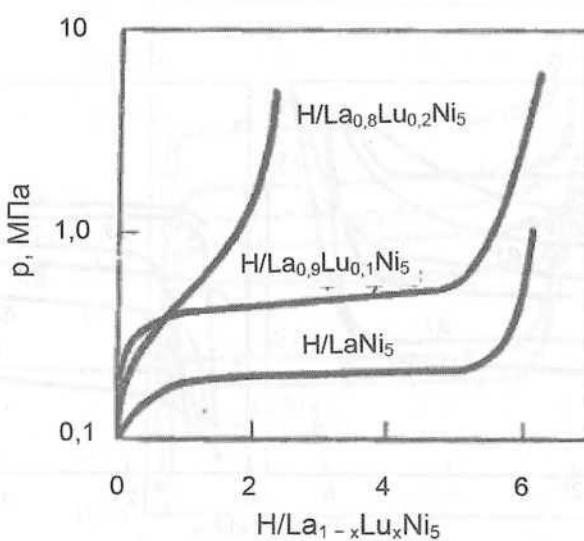


Рис. 2.2.2.8. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{La}_{1-x}\text{Lu}_x\text{Ni}_5$. Десорбция при температуре 25 °С [1, с. 217]

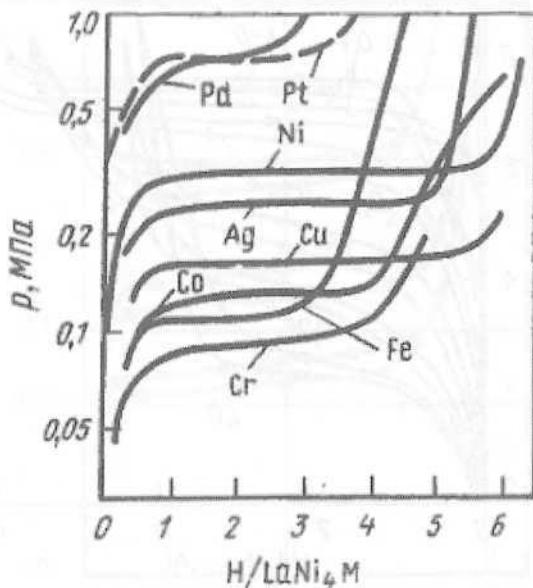


Рис. 2.2.2.9. Изотермы растворимости водорода в LaNi_4M при температуре 40°C [1, с. 218]

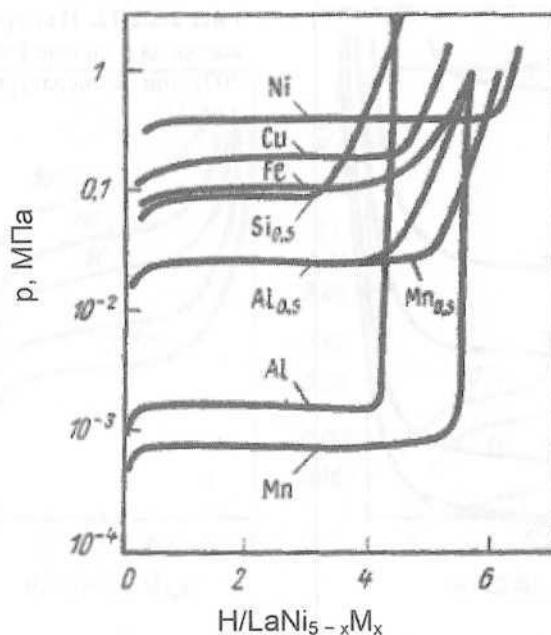


Рис. 2.2.2.10. Изотермы растворимости водорода в $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ при температуре 40°C [1, с. 219]

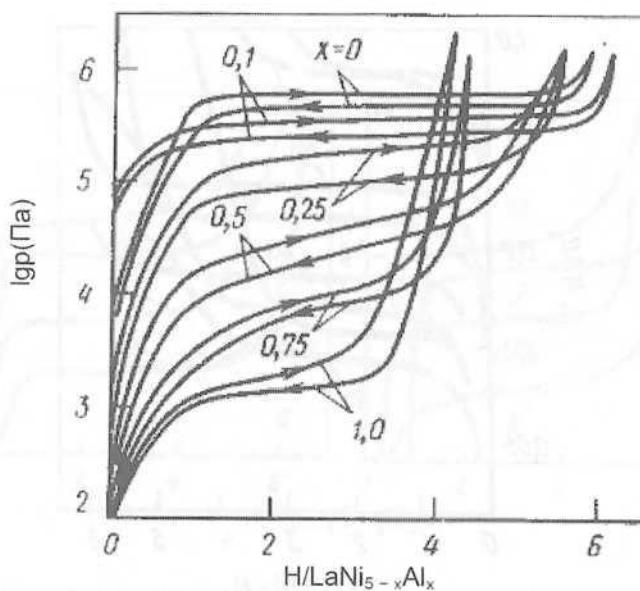


Рис. 2.2.2.11. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температуре 313 К [1, с. 219; 2, с. 91]

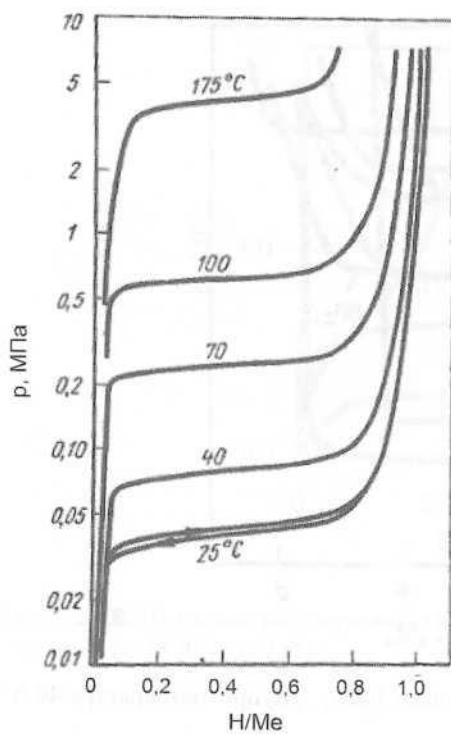


Рис. 2.2.2.12. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ (Hy-Stor® 207) при температурах 25–175 °C [1, с. 220; 3]

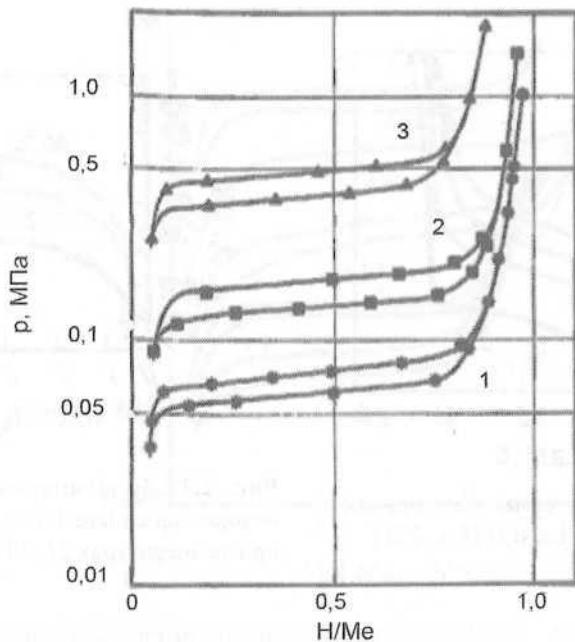


Рис. 2.2.2.13. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ промышленного производства. Сорбция и десорбция при температурах, °C: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 80 [4]

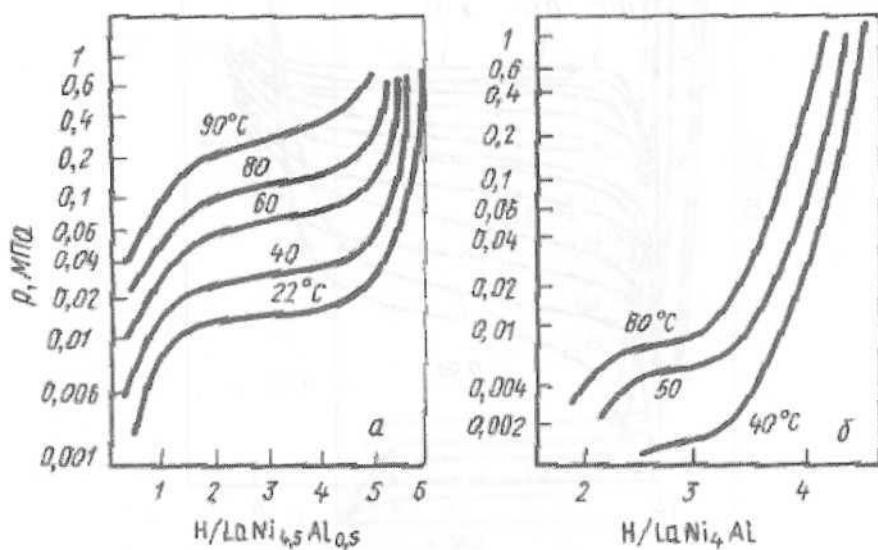


Рис. 2.2.2.14. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$ (а, десорбция при температурах 22–90 °C) и LaNi_4Al (б, десорбция при температурах 40, 50 и 80 °C) [1, с. 220]

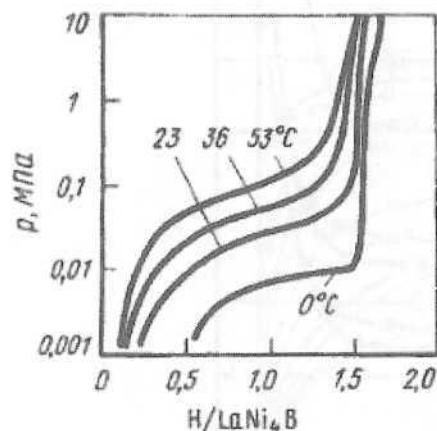


Рис. 2.2.2.15. Изотермы растворимости водорода в сплаве LaNi_4B [1, с. 221]

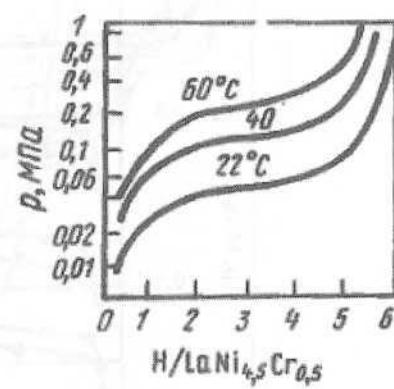


Рис. 2.2.2.16. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{4,5}\text{Cr}_{0,5}$. Десорбция при температурах 22, 40 и 60 °C [1, с. 221]

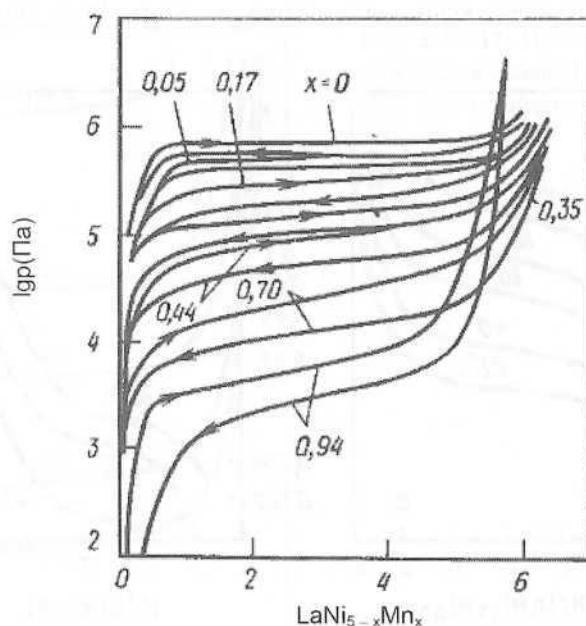


Рис. 2.2.2.17. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$. Сорбция (\leftarrow) и десорбция (\rightarrow) при температуре 333 К [1, с. 223; 2, с. 91]. Числа у кривых – значения x

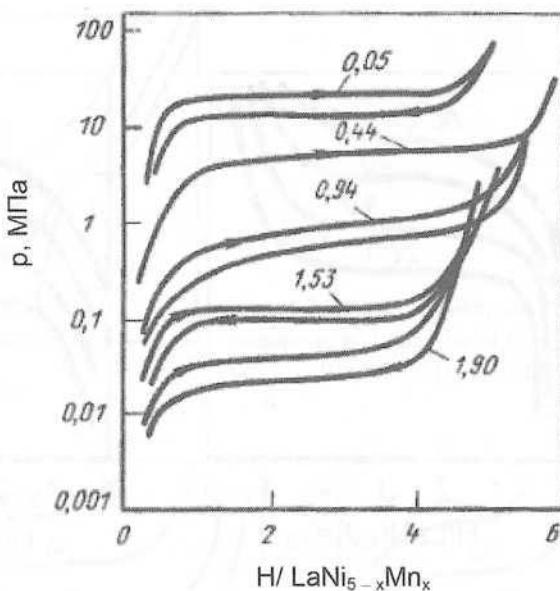


Рис. 2.2.2.18. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температуре 473 К [1, с. 223]. Числа у кривых – значения x

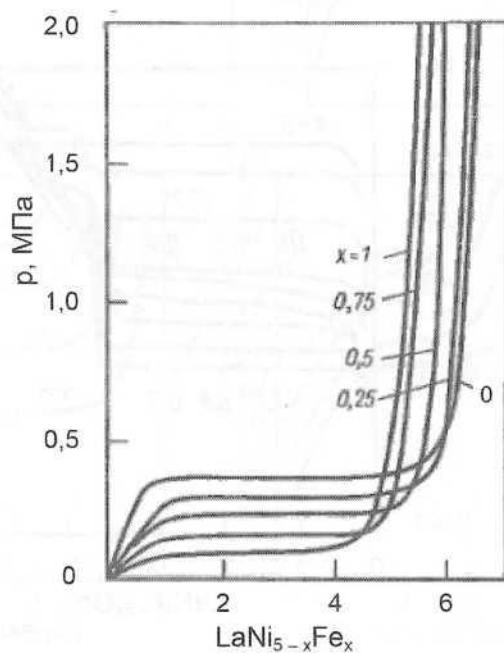


Рис. 2.2.2.19. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{LaNi}_{5-x}\text{Fe}_x$. Десорбция при температуре 313 К [5; 1, с. 222; 2, с. 93]

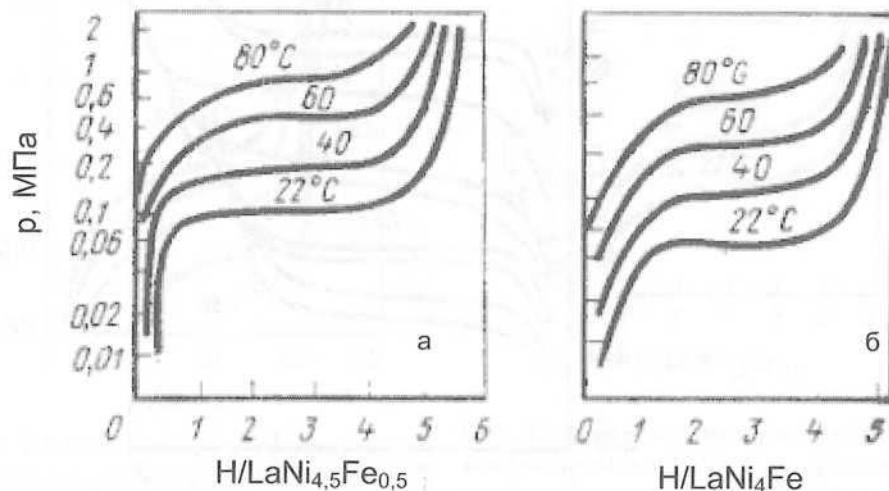


Рис. 2.2.2.20. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{LaNi}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}$ (а) и LaNi_4Fe (б). Десорбция при температурах 22–80 °C [1, с. 222]

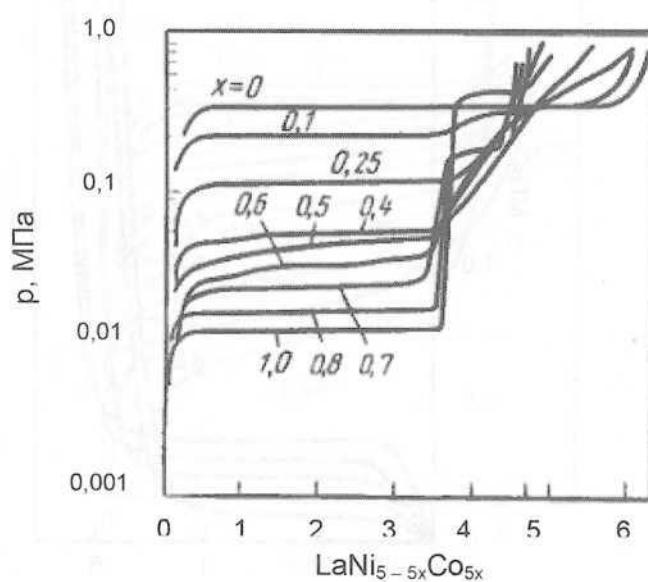


Рис. 2.2.2.21. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{LaNi}_{5-5x}\text{Co}_{5x}$. Десорбция при температуре 40 °C [1, с. 221]

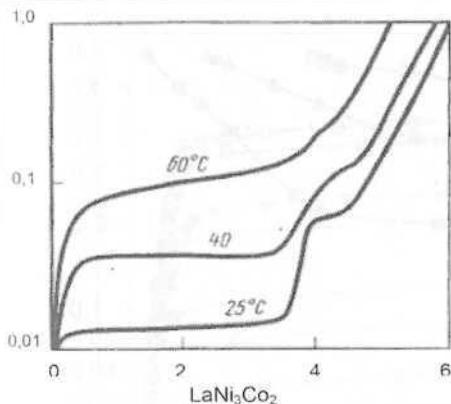


Рис. 2.2.2.22. Изотермы растворимости водорода в сплаве LaNi_3Co_2 при температурах 25, 40 и 60 °C [1, с. 221]

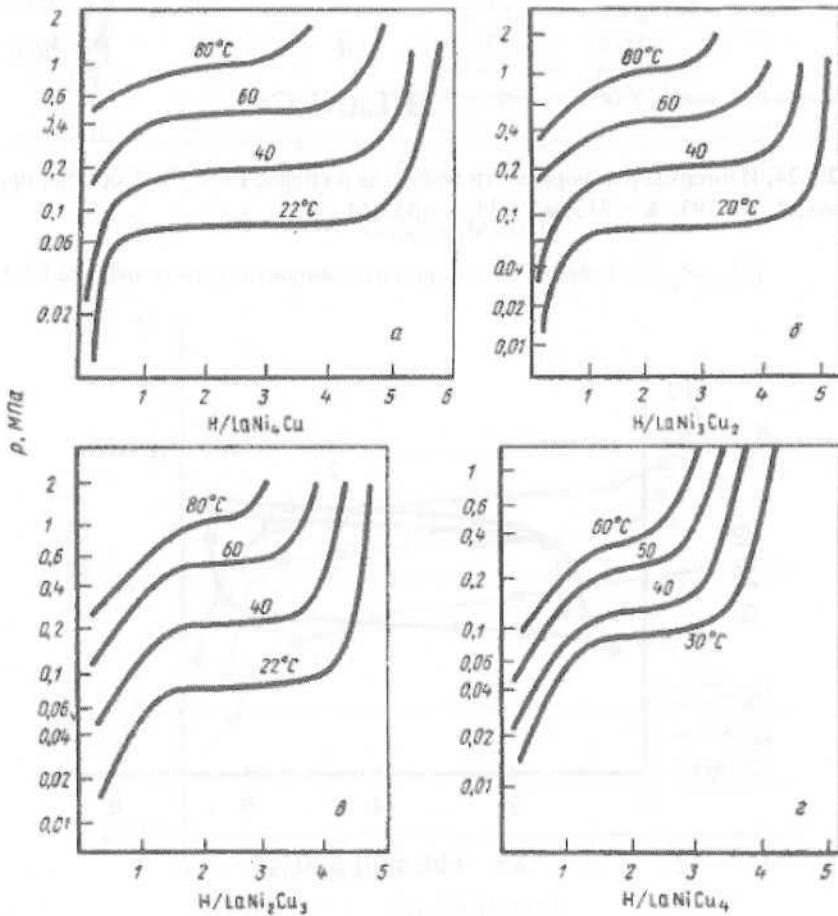


Рис. 2.2.2.23. Изотермы растворимости водорода в сплавах LaNi_4Cu (а); LaNi_3Cu_2 (б); LaNi_2Cu_3 (в) и $\text{LaNiCu}_4\text{H}_2$ (г). Десорбция при температурах 20–80 °C [1, с. 222]

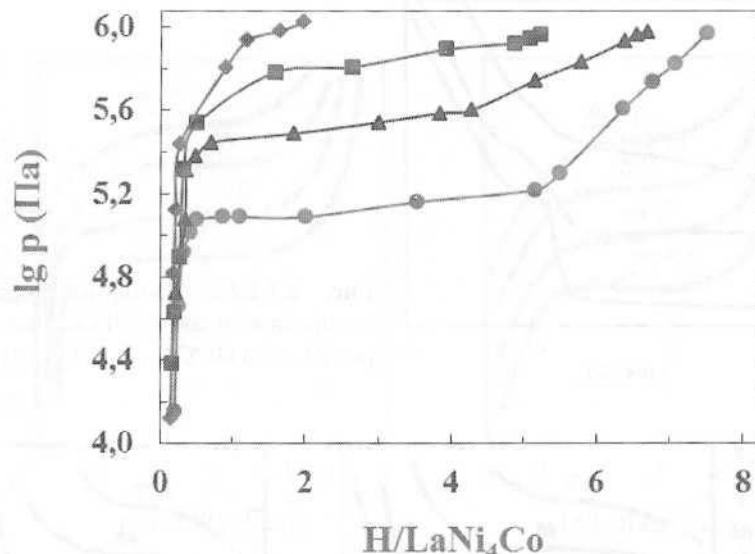


Рис. 2.2.2.24. Изотермы растворимости водорода в сплаве LaNi_4Co . Сорбция при температурах, К: ● — 293, ▲ — 313, ■ — 333, ♦ — 353[6]

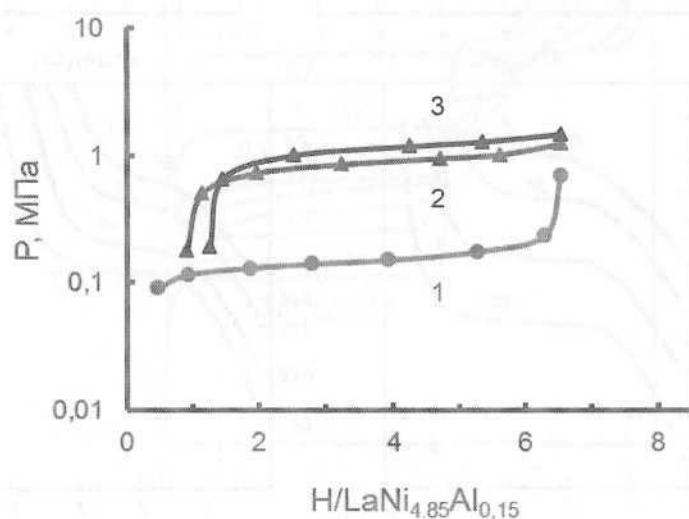
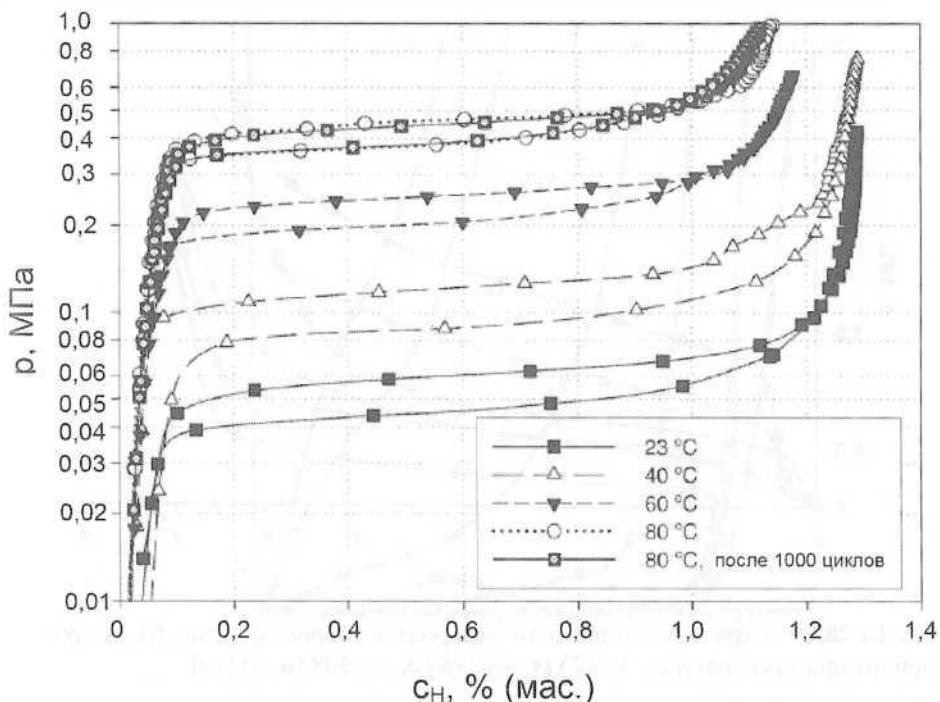
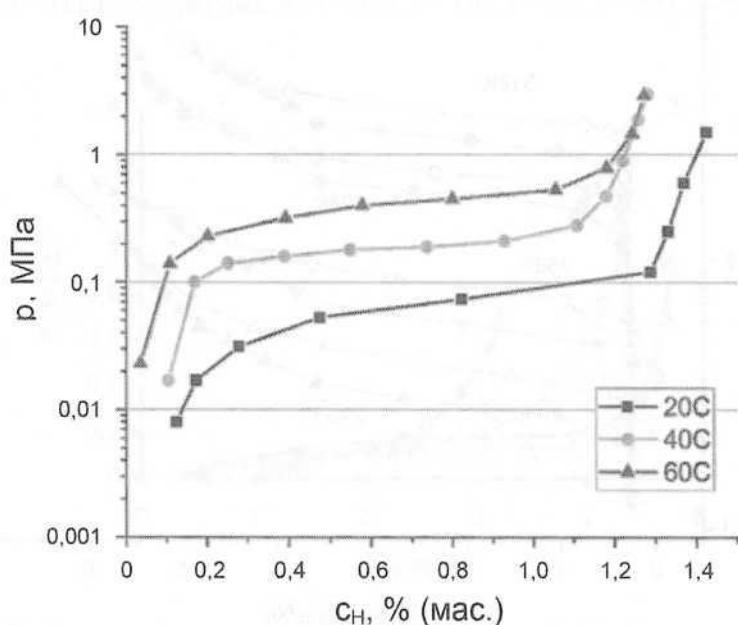


Рис. 2.2.2.25. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{4,85}\text{Al}_{0,15}$: 1 — сорбция, 298 К; 2 — десорбция, 353 К; 3 — десорбция, 363 К [7]

Рис. 2.2.2.26. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ [8]Рис. 2.2.2.27. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. Десорбция при температурах 20, 60 и 80 °C [9]

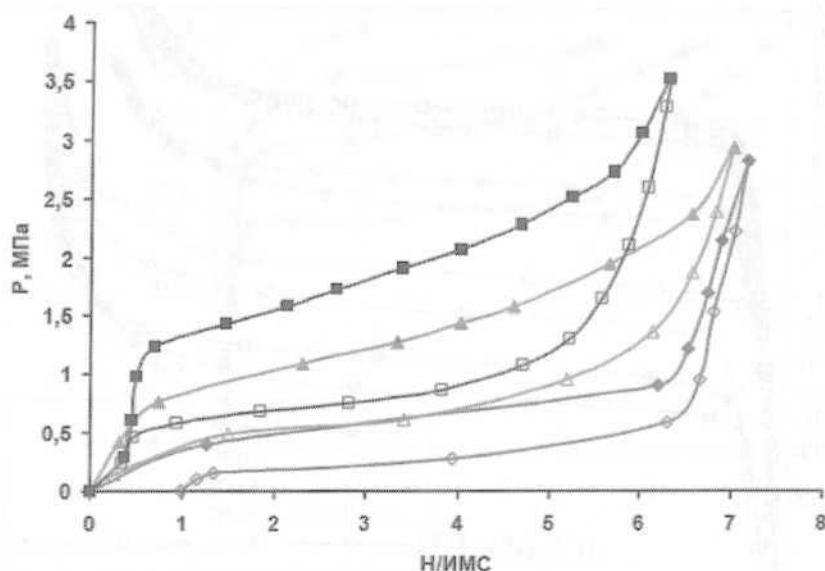


Рис. 2.2.2.28. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{La}_{0,5}\text{Mm}_{0,5}\text{Ni}_5$. Сорбция и десорбция при температурах, К: 273 (♦, ◊); 295 (▲, Δ); 308 (■, □) [10]

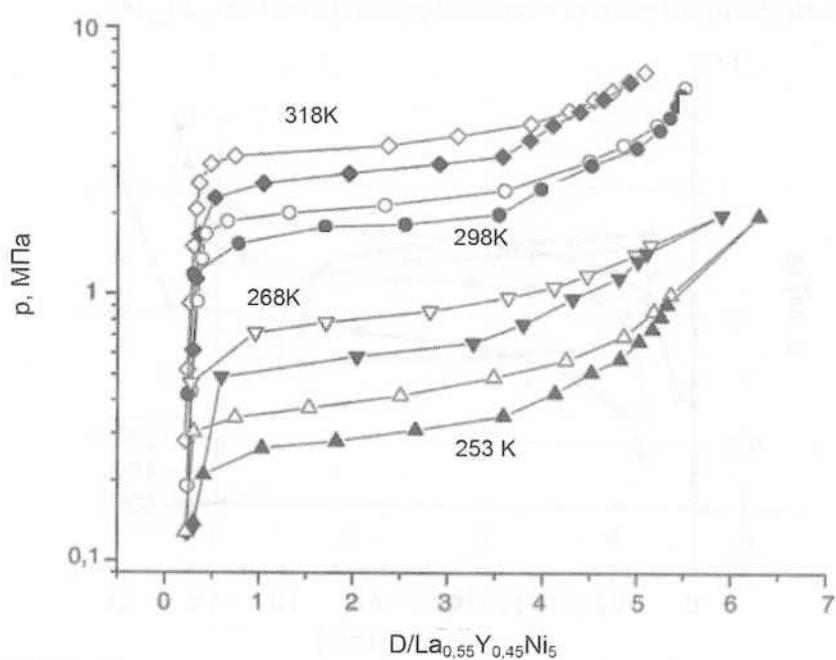


Рис. 2.2.2.29. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{La}_{0,55}\text{Y}_{0,45}\text{Ni}_5$. Светлые и темные значки соответствуют сорбции и десорбции [11]

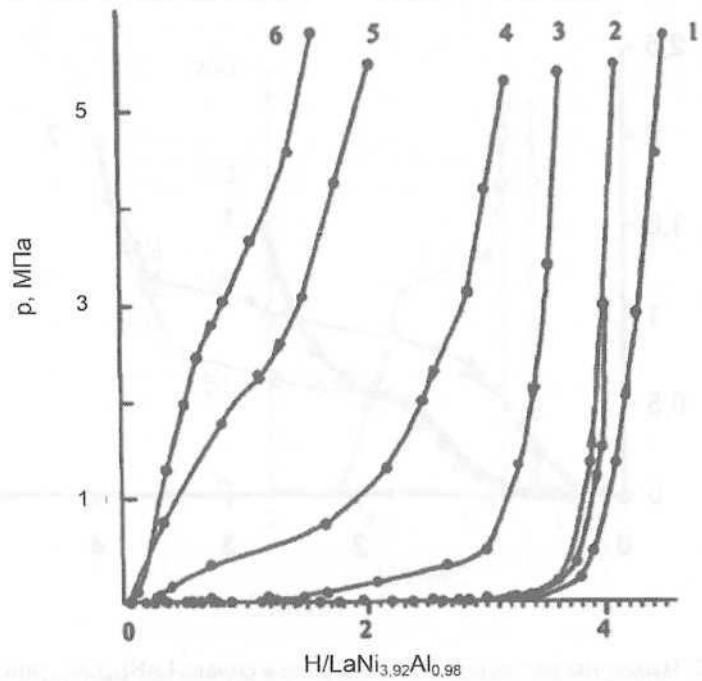


Рис. 2.2.2.30. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{3,92}\text{Al}_{0,98}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах, К: 1 — 319, 2 — 336, 3 — 407, 4 — 523, 5 — 566, 6 — 605 [12, 13]

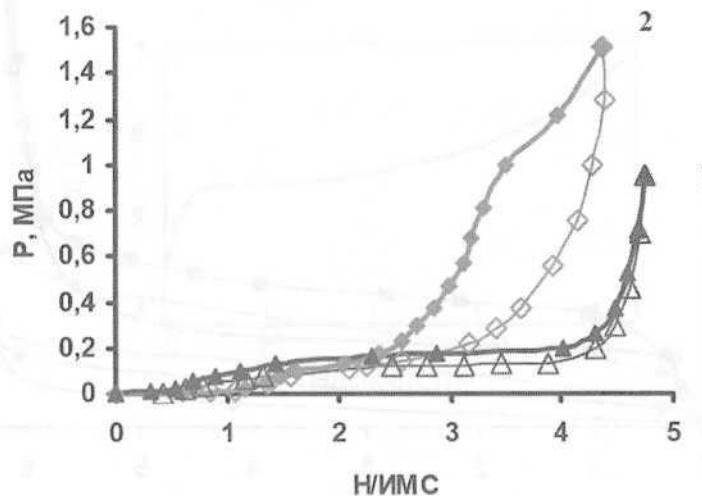


Рис. 2.2.2.31. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ при температуре 308 К: 1 — после 10 циклов гидрирования–дегидрирования, 2 — после охлаждения от 353 К. Темные символы — сорбция, светлые — десорбция [14]

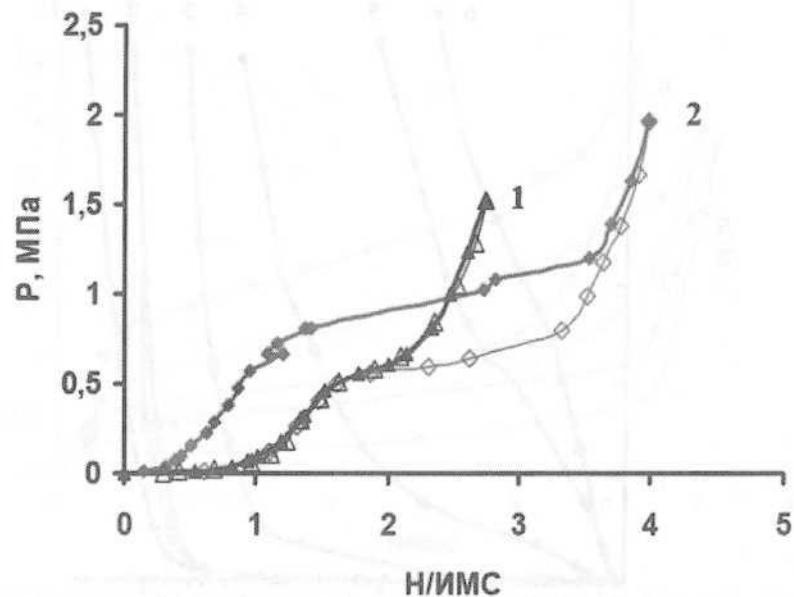


Рис. 2.2.2.32. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ при температуре 353 К: 1 – после 10 циклов гидрирования–дегидрирования, 2 – после нагревания от 308 К. Темные символы – сорбция, светлые – десорбция [14]

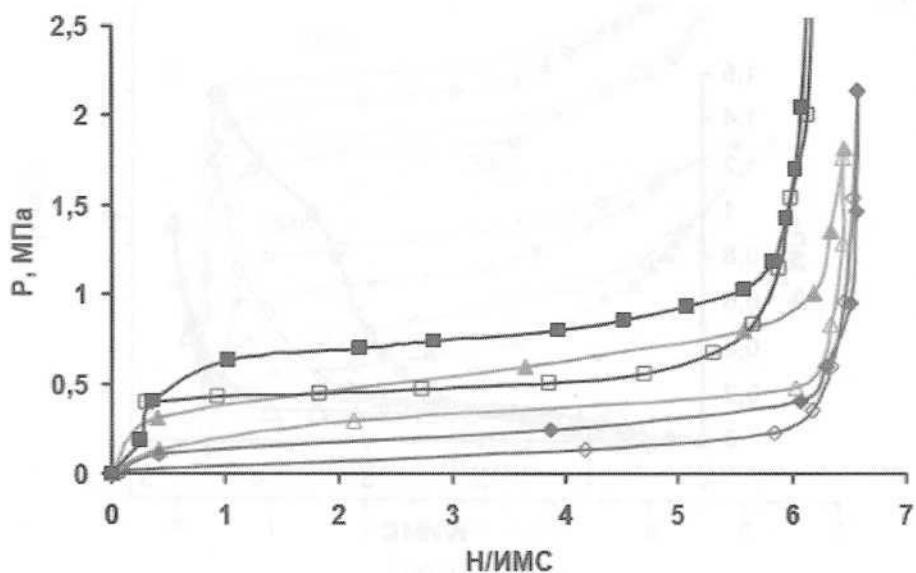


Рис. 2.2.2.33. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{La}_{0,75}\text{Mm}_{0,25}\text{Ni}_5$. Температура при сорбции: \diamond – 273, \blacktriangle – 295, \blacksquare – 308 К; температура при десорбции: \diamond – 273, Δ – 295; \square – 308 К [10]

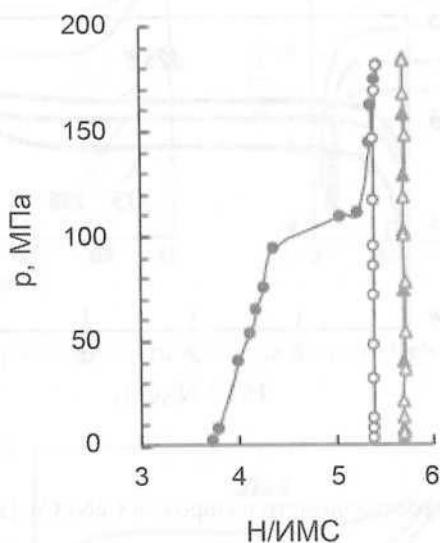


Рис. 2.2.2.34. Изотермы растворимости водорода в сплаве CeNi_2Co при температурах $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (• – сорбция, ○ – десорбция) и $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (▲ – сорбция, Δ – десорбция) [15]

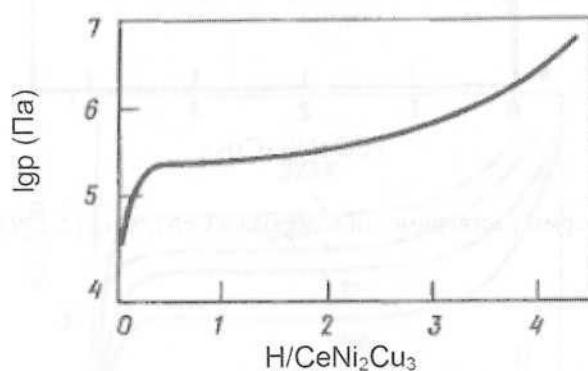


Рис. 2.2.2.35. Изотермы растворимости водорода в сплаве CeNi_2Cu_3 при температуре 273 К [2, с. 94]

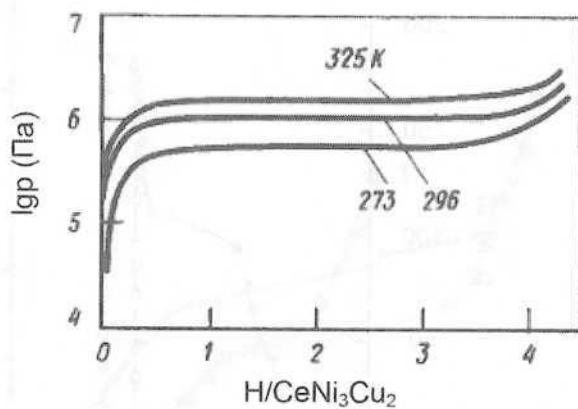


Рис. 2.2.2.36. Изотермы растворимости водорода в CeNi_3Cu_2 [2, с. 95]

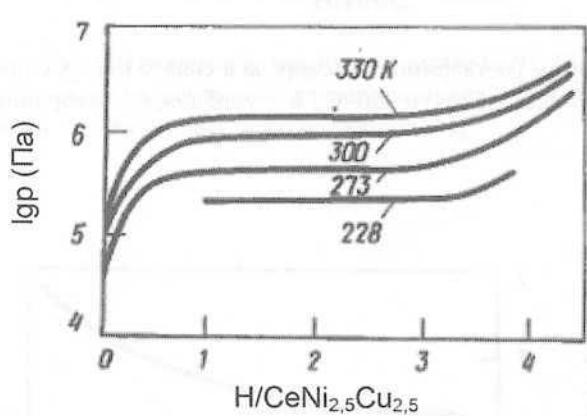


Рис. 2.2.2.37. Изотермы растворимости водорода в $\text{CeNi}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ [2, с. 95]

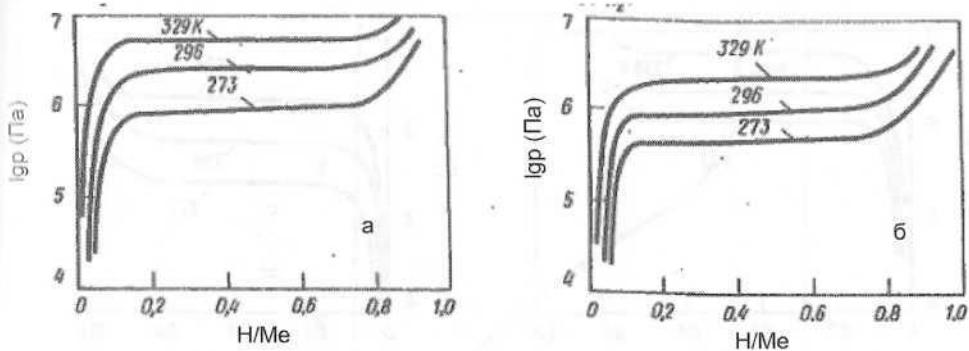


Рис. 2.2.2.38. Изотермы растворимости водорода в сплаве CeNi_{4,5}Al_{0,5}: а – сорбция, б – десорбция [2, с. 96]

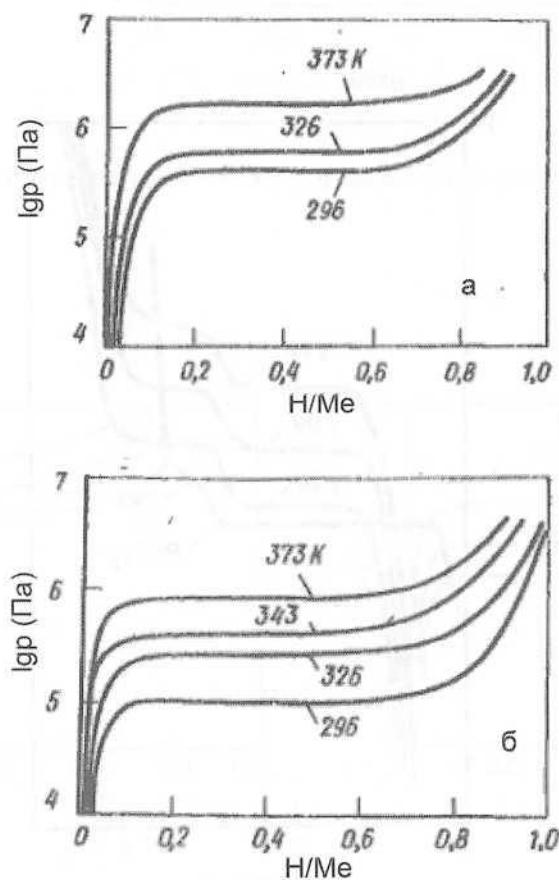


Рис. 2.2.2.39. Изотермы растворимости водорода в сплаве CeNi_{4,25}Mn_{0,75}: а – сорбция, б – десорбция [2, с. 96]

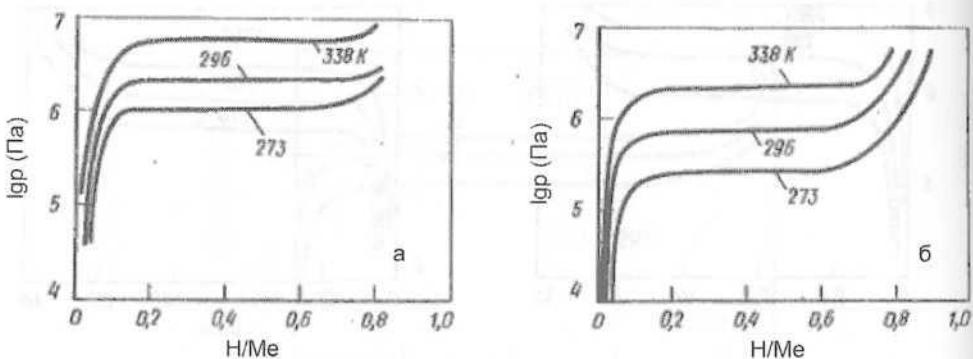


Рис. 2.2.2.40. Изотермы растворимости водорода в сплаве CeNi_{4.5}Mn_{0.5}: а – сорбция, б – десорбция [2, с. 96]

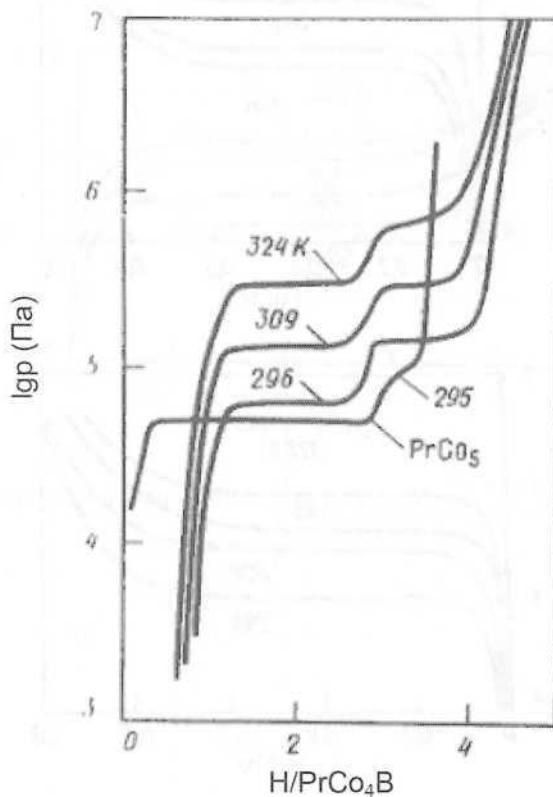


Рис. 2.2.2.41. Изотермы растворимости водорода в PrCo₄B [2, с. 97]

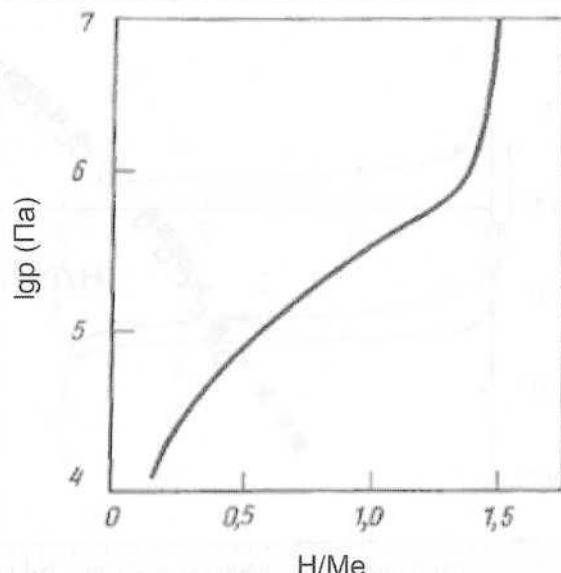


Рис. 2.2.2.42. Изотерма растворимости водорода в PrNi_4V при температуре 273 К [2, с. 98]

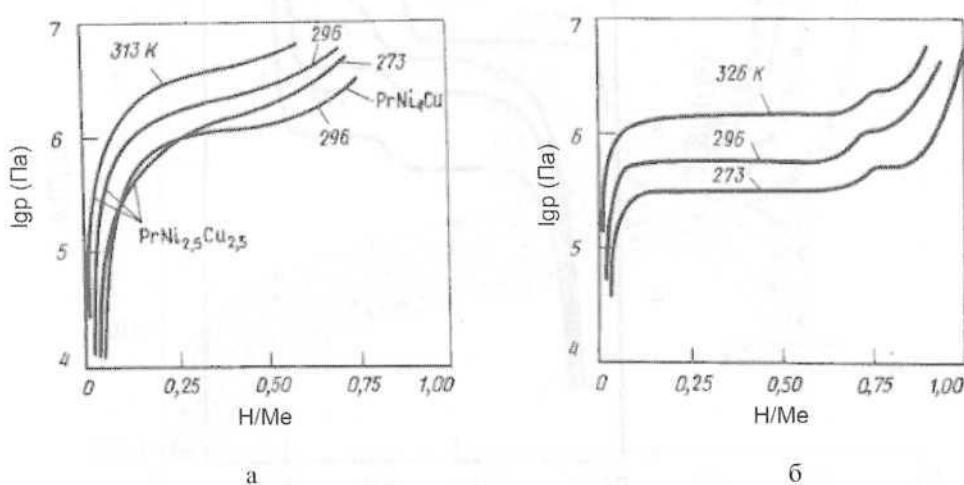


Рис. 2.2.2.43. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{PrNi}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ (а); PrNi_4Cu (а) и $\text{PrNi}_{4,5}\text{Fe}_{0,5}$ (б). Десорбция при температурах 273, 296, 313 и 326 К [2, с. 98]

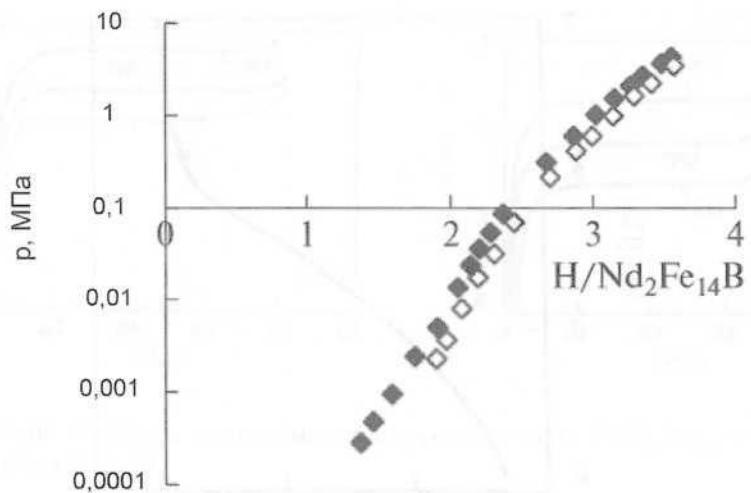


Рис. 2.2.2.44. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Сорбция(◊) десорбция(◇) при температуре 150 °C [16]

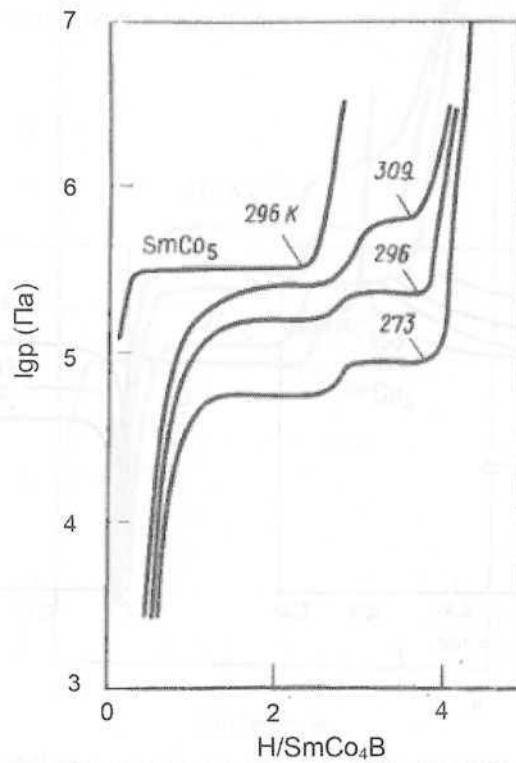


Рис. 2.2.2.45. Изотермы растворимости водорода в SmCo_4B [2, с. 99]

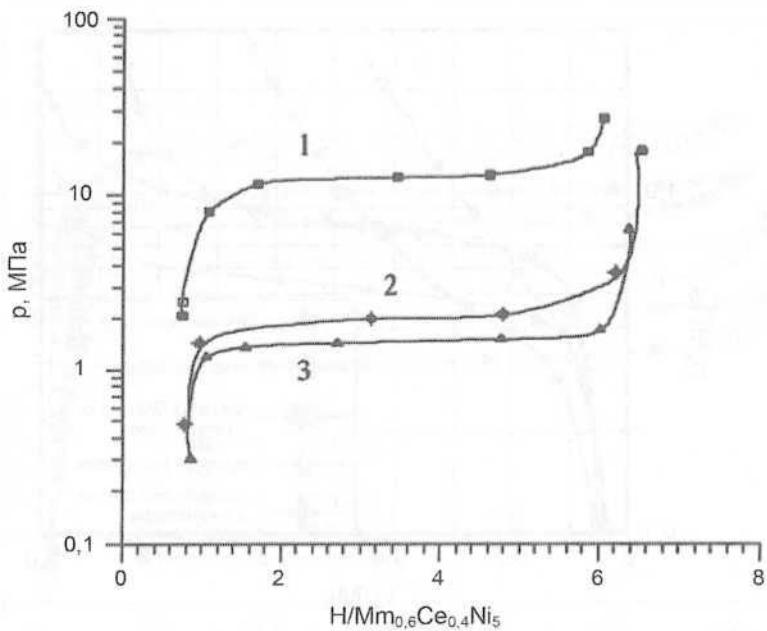


Рис. 2.2.2.46. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Mm}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{Ni}_5$. Десорбция при температурах, К: 1 – 353, 2 – 293, 3 – 273 [17]

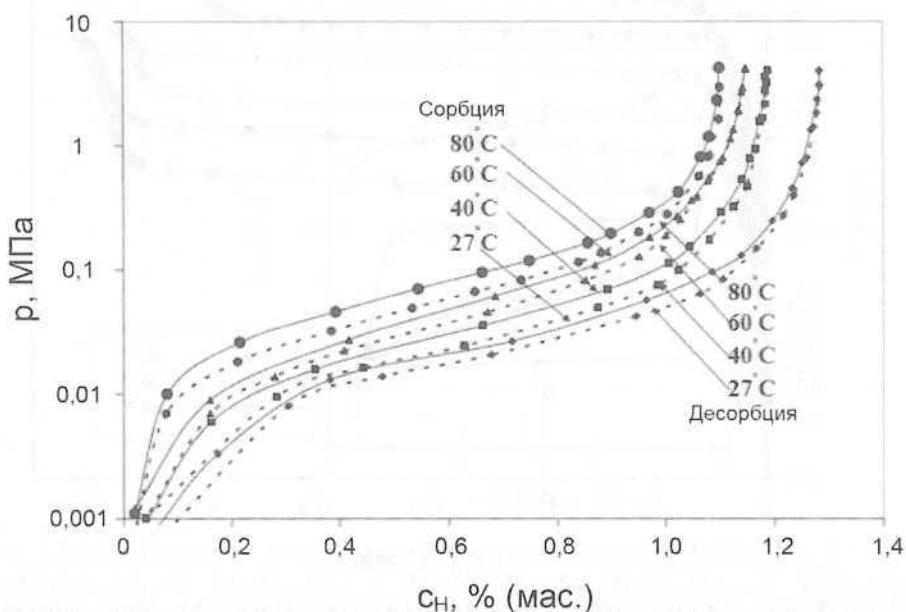


Рис. 2.2.2.47. Изотермы растворимости водорода в сплаве MmNi_4Al [18]

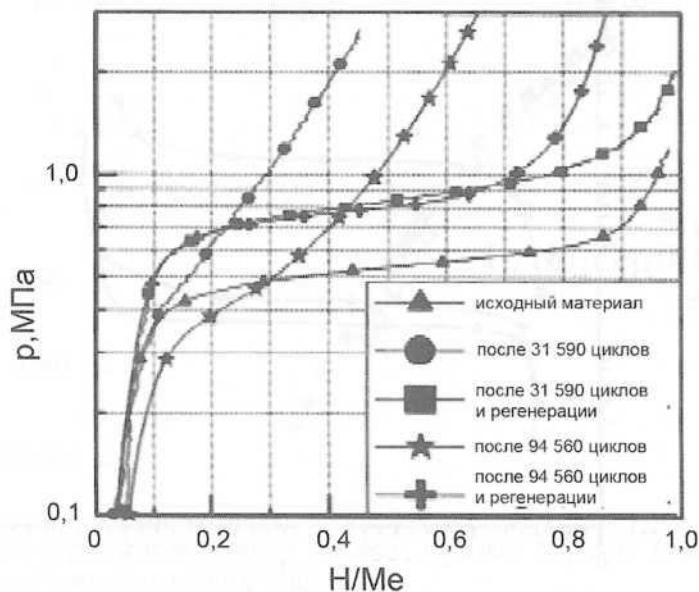


Рис. 2.2.2.48. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LmNi}_{4,85}\text{Sn}_{0,15}$ (Lm – лантановый мишиметалл). Сорбция при температуре $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [19]

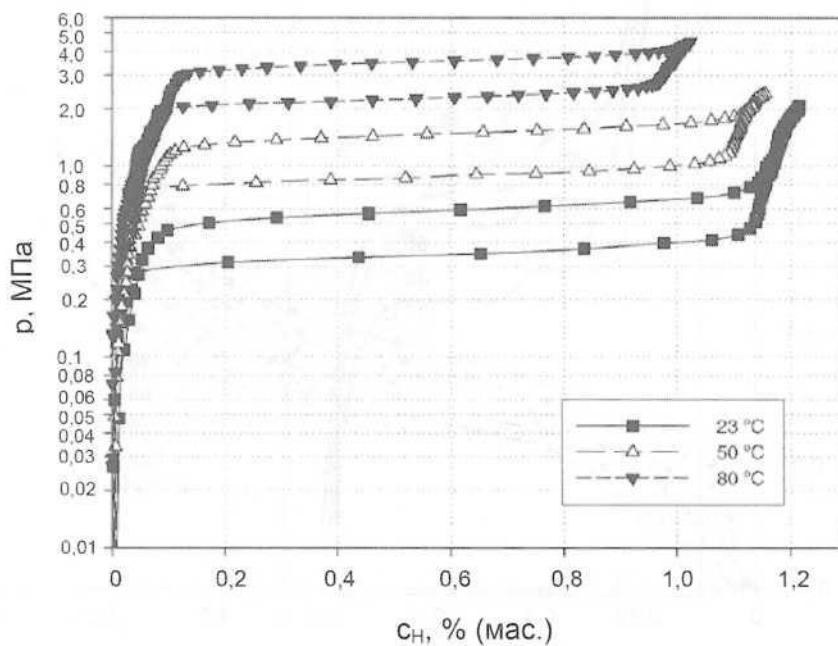


Рис. 2.2.2.49. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{MmNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ (Mm – цериевый мишиметалл: $\text{La} = 32,1$; $\text{Ce} = 50,5$; $\text{Pr} = 4,5$; $\text{Nd} = 12,9\text{ \%}$ (мас.)) [8]

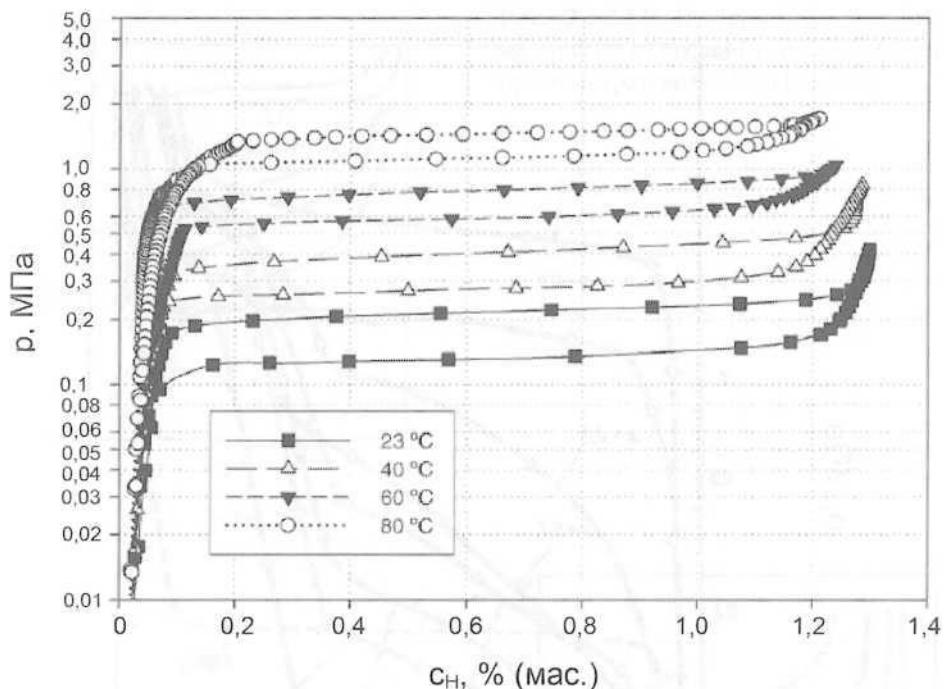


Рис. 2.2.2.50. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LmNi}_{4,9}\text{Sn}_{0,1}$. Lm – лантановый мишиметалл: La – 89; Ce – 5; Pr – 2; Nd – 4 % (мас.) [8]

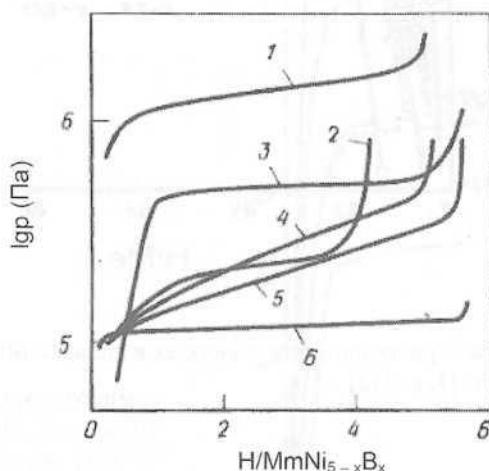


Рис. 2.2.2.51. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{MmNi}_{5-x}\text{B}_x$: 1 — MmNi_5 ; 2 — $\text{MmNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}$; 3 — $\text{MmNi}_{4,5}\text{Cr}_{0,5}$; 4 — $\text{MmNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$; 5 — $\text{MmNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$; 6 — LaNi_5 . Состав мишиметалла, % (мас.): La – 28, Ce – 48, Pr – 4, Nd – 14, другие РЗМ – 7, (Al + Ca + Mg) – 2. Десорбция при температуре 293 К [1, с. 233; 2, с. 103]

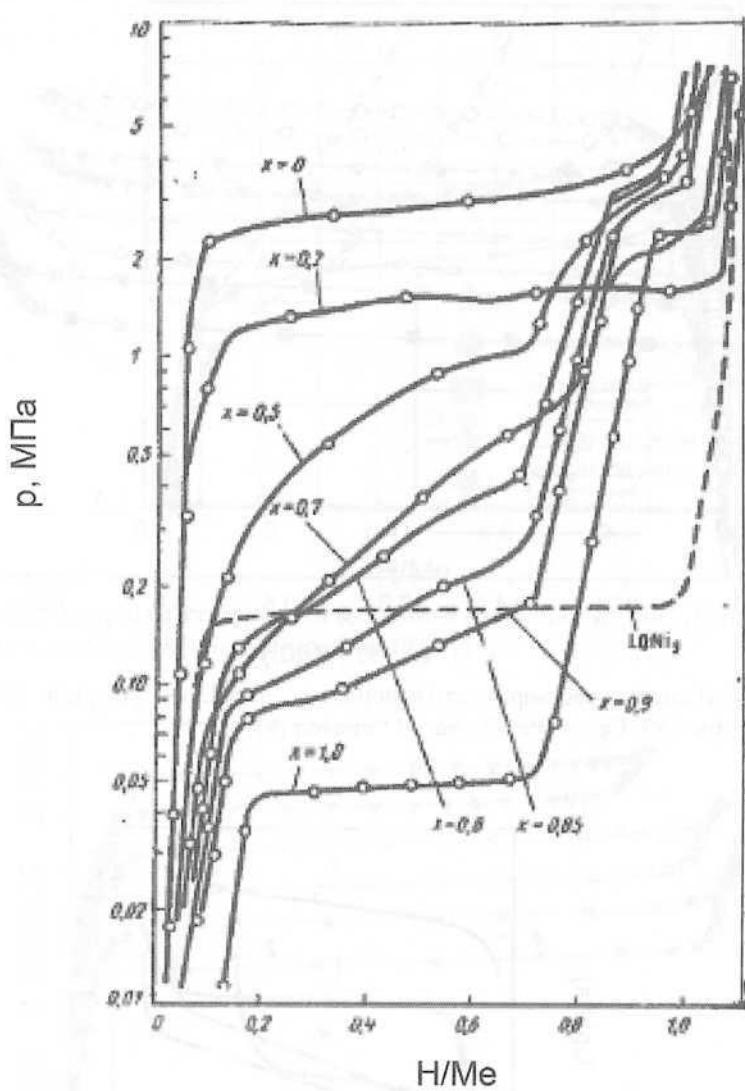


Рис. 2.2.2.52. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mm_{1-x}Ca_xNi_5$. Десорбция при температуре 25 °C [1, с. 232]

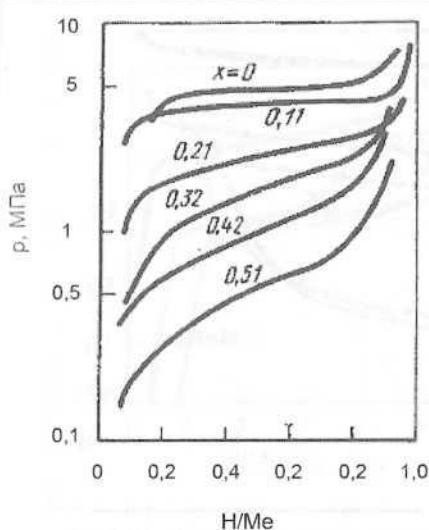


Рис. 2.2.2.53. Изотермы растворимости водорода в сплавах $MnNi_{5-x}Al_x$. Сорбция при температуре $40,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1, с. 233]

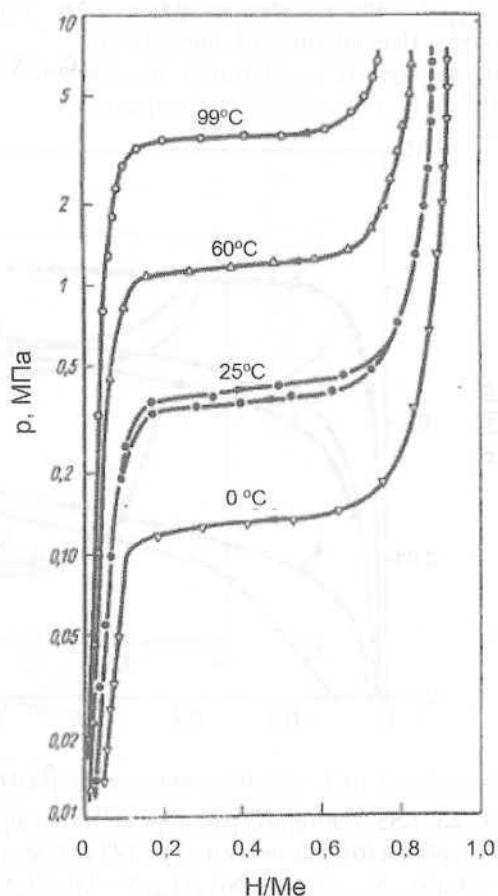


Рис. 2.2.2.54. Изотермы растворимости водорода в $MnNi_{4.5}Al_{0.5}$ (сплав после отжига при температуре $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч). Сорбция (\rightarrow) при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, десорбция (\leftarrow) при температурах 0 , 25 , 60 и $99\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1, с. 233]

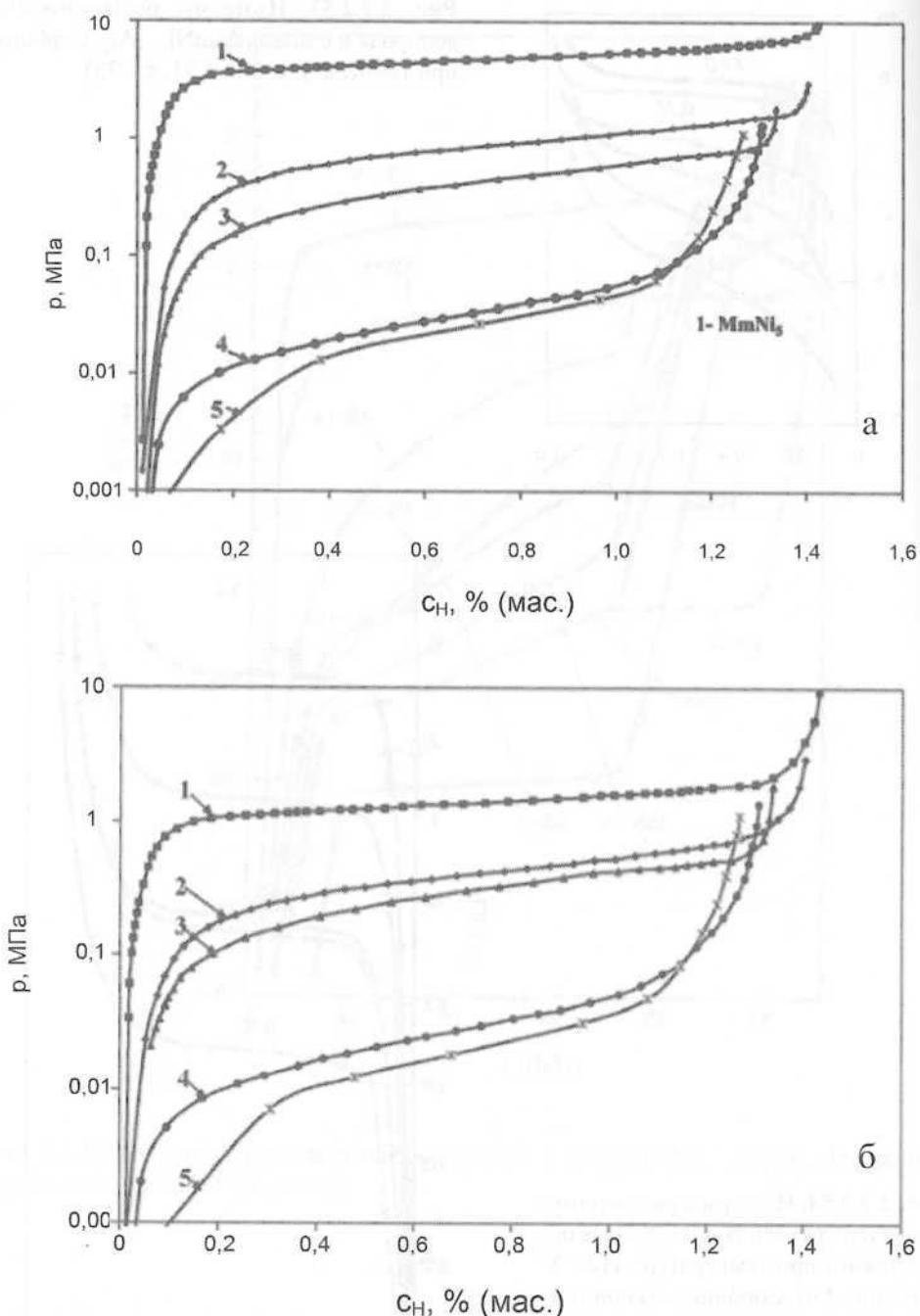


Рис. 2.2.2.55. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{MmNi}_{5-x}\text{Al}_x$. Сорбция (а) и десорбция (б) при температуре 293 К. Составы сплавов: 1 – MmNi_5 ; 2 – $\text{MmNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$; 3 – $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$; 4 – $\text{MmNi}_{4.2}\text{Al}_{0.8}$; 5 – MmNi_4Al [20]

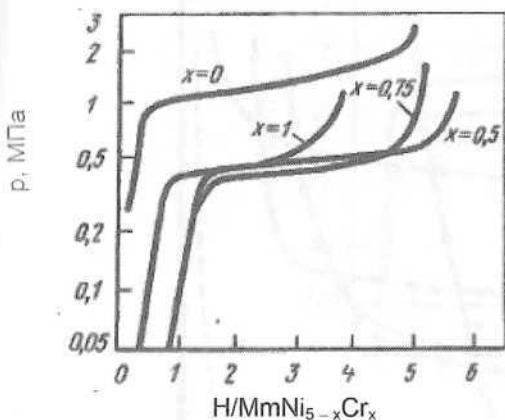


Рис. 2.2.2.56. Изотермы растворимости водорода в сплавах $MmNi_{5-x}Cr_x$. Десорбция при температуре 20 °C [1, с. 234]

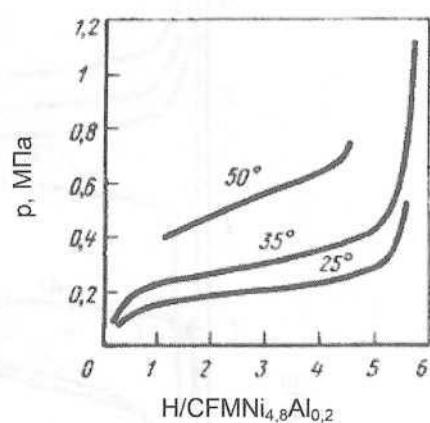


Рис. 2.2.2.57. Изотермы растворимости водорода в сплаве $(CFM)Ni_{4,8}Al_{0,2}$; CFM (cerium free mischmetal) – бесцериевый мишметалл. Десорбция при температурах 25, 35 и 50 °C [1, с. 234]

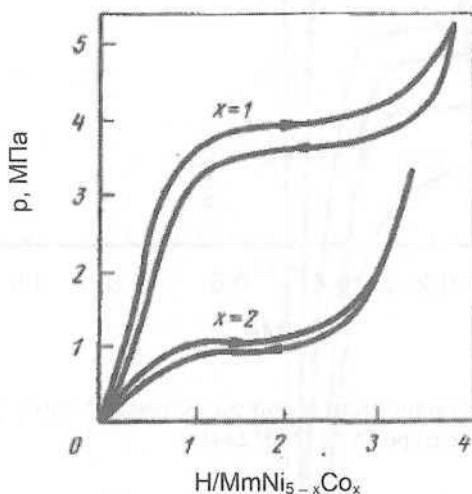


Рис. 2.2.2.58. Изотермы растворимости водорода в сплавах $MmNi_{5-x}Co_x$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 25 °C [1, с. 234]

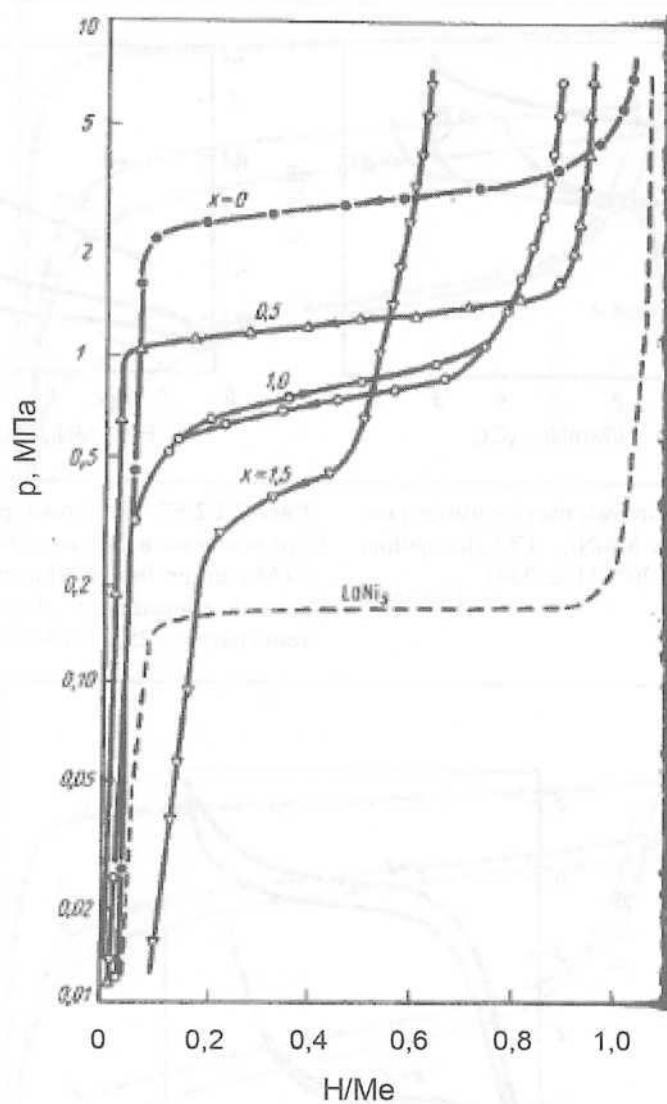


Рис. 2.2.2.59. Изотермы растворимости водорода в сплавах $MmNi_{5-x}Cu_x$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температуре $25^{\circ}C$ [1, с. 234]

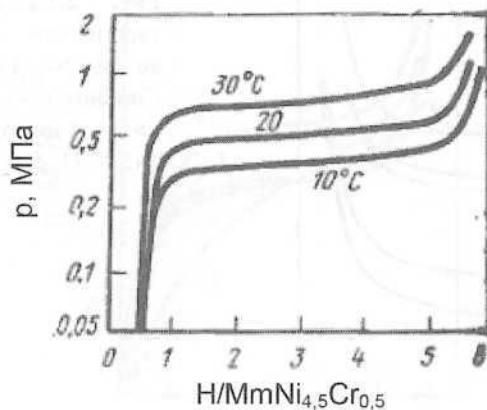


Рис. 2.2.2.60. Изотермы растворимости водорода в сплаве $MmNi_{4,5}Cr_{0,5}$ [1, с. 234]

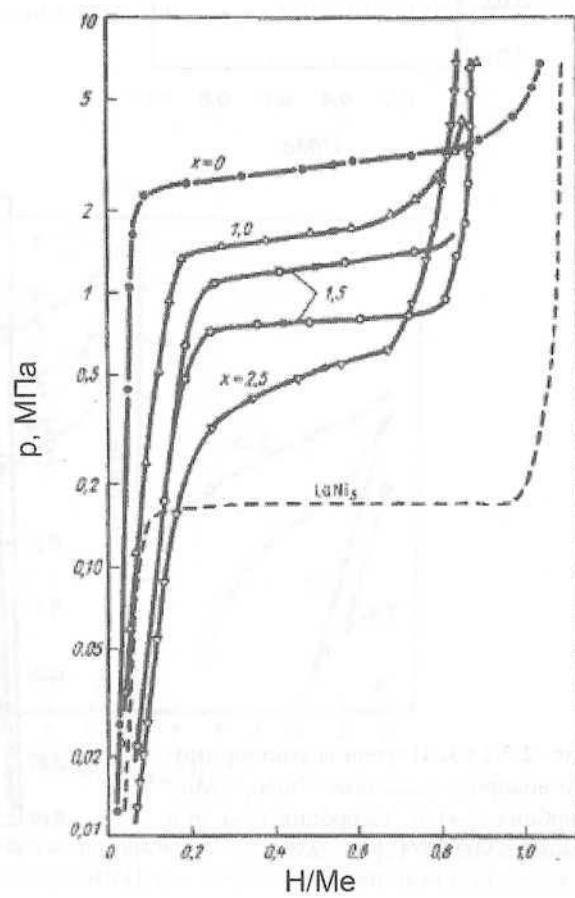


Рис. 2.2.2.61. Изотермы растворимости водорода в сплавах $MmNi_{5-x}Fe_x$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 25 °C [1, с. 235]

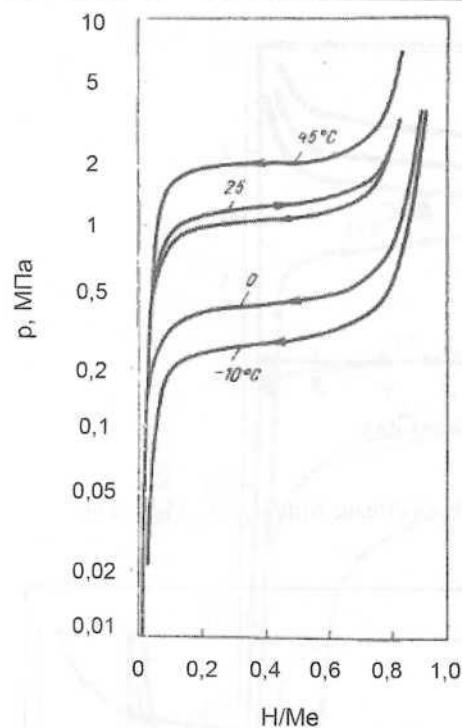


Рис. 2.2.2.62. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}$ (Hy-Stor® 209). Сорбция (\rightarrow) при 25°C и десорбция (\leftarrow) при температурах от -10 до $+45^\circ\text{C}$ [1, с. 235]

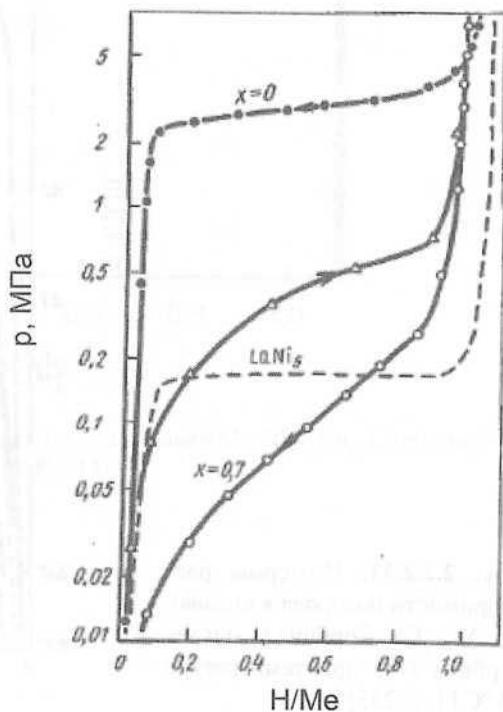


Рис. 2.2.2.63. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{MmNi}_{5-x}\text{Mn}_x$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температуре 25°C [1, с. 236]

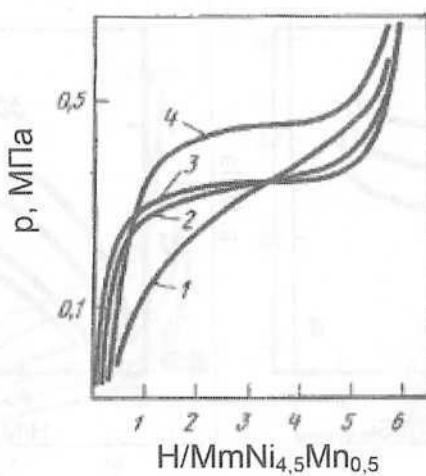


Рис. 2.2.2.64. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{MmNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$ в литом состоянии (1) и после двухчасового отжига при температурах 850 (2), 950 (3) и 1075 °C(4) [1, с. 236]

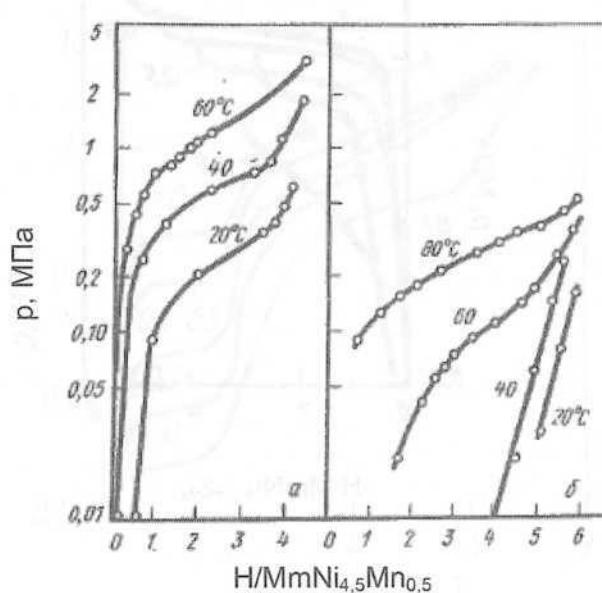


Рис. 2.2.2.65. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Mm}(\text{Ce})\text{Ni}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$ (а) и $\text{Mm}(-\text{La})\text{Ni}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$ (б), где $\text{Mm}(\text{Ce})$ – цериевый, а $\text{Mm}(\text{La})$ – лантановый мишиметалл [1, с. 236]

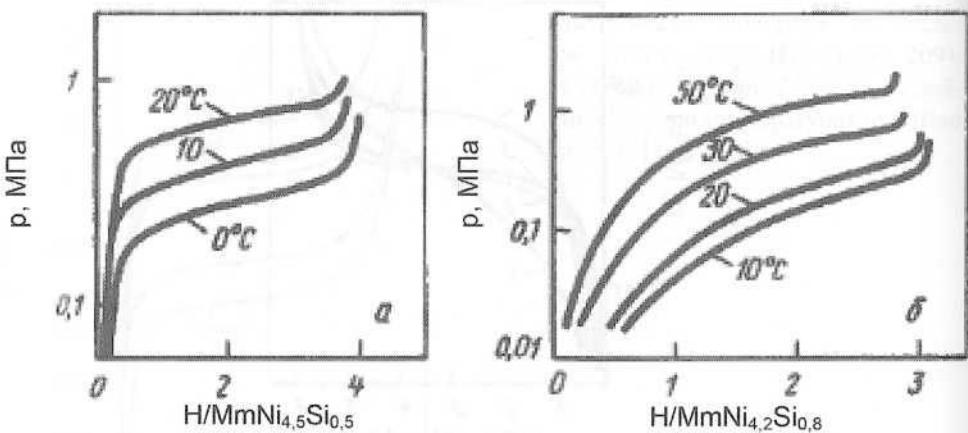


Рис. 2.2.2.66. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{MmNi}_{4.5}\text{Si}_{0.5}$ (а) и $\text{MmNi}_{4.2}\text{Si}_{0.8}$ (б). Десорбция [1, с. 237]

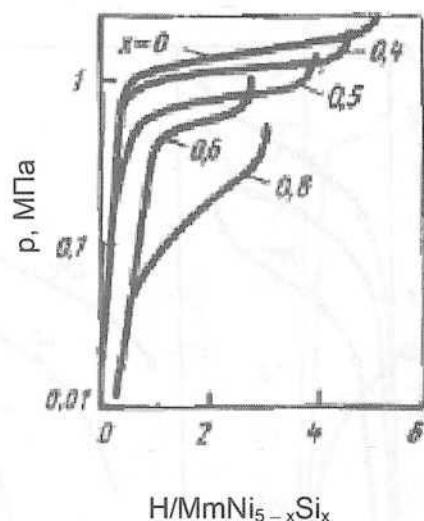


Рис. 2.2.2.67. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{MmNi}_{5-x}\text{Si}_x$. Десорбция при температуре 20 °С. Состав мишметалла, % (мас.): La – 28, Ce – 40, Pr – 4, Nd – 14, другие РЗМ – 7, Fe – 5, (Al + Ca + Mg) – 2 [1, с. 237]

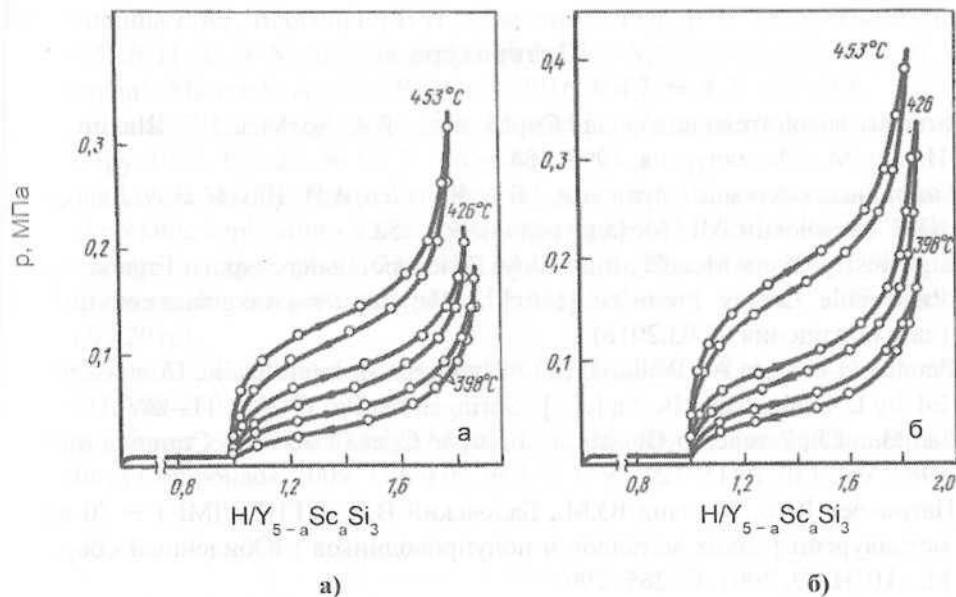


Рис. 2.2.2.68. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Y_{5-a}Sc_aSi_3$: (а) – $Y_{4.52}Sc_{0.48}Si_3$; (б) – $Y_{4.28}Sc_{0.72}Si_3$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах 398, 426 и 453 °C [1, с. 295]

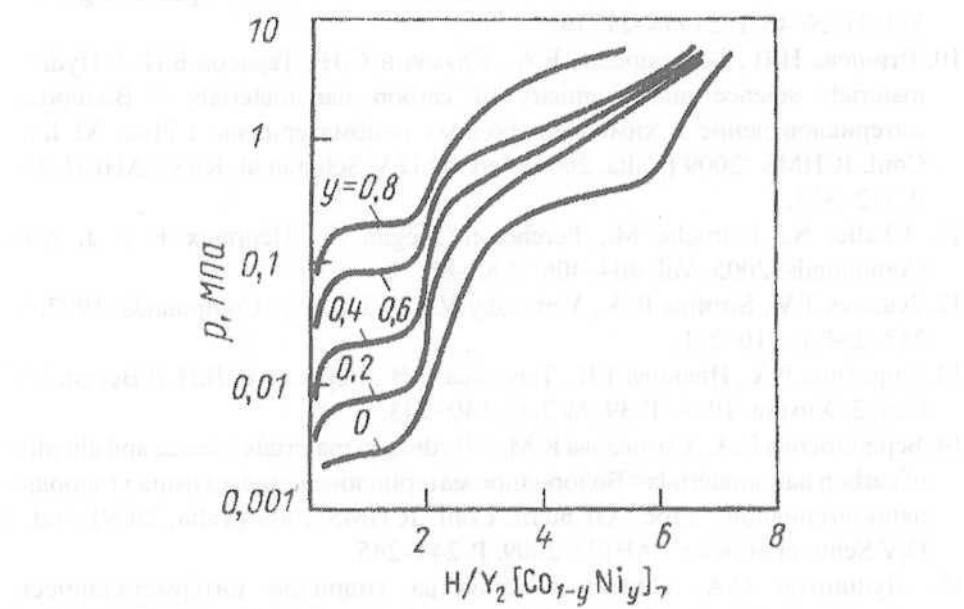


Рис. 2.2.2.69. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Y_2(Co_{1-y}Ni_y)_7$ при температуре 75 °C [1, с. 294]

Литература

1. Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. М.: Металлургия, 1995. 384 с.
2. Гидридные системы: Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
3. ErgenicsHy-Stor® MetalHydrideAlloys [Электронный ресурс] // ErgenicsCorp. Renewable Energy Products: [сайт]. URL: <http://www.ergenics.com/ha.html> (дата обращения 05.03.2016).
4. Percheron-Gurgan A., Welter J.-M. // Hydrogen in Intermetallic Compounds I / Ed. by L. Schlapbach. Berlin [etc.] : Springer-Verlag, 1988. P. 11–48.
5. Lamloumi J., Percheron-Guegan A., Lartigue C. et al. // J. Less Common Metals. 1987. Vol. 130. P.111–122.
6. Патрикесев Ю.Б., Филянд Ю.М., Бадовский В.В. // ГИРЕДМЕТ – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников : Юбилейный сборник. М. : ЦИНАО, 2001. С. 265–290.
7. Патрикесев Ю.Б., Филянд Ю.М. // Гиредмет. Год образования 1931 : Сб. статей. М. 2007. С. 119–126.
8. Dehouche Z., Grimard N., Laurencelle F. et al. // J. Alloys Compounds. 2005. Vol. 399. № 1–2. P. 224–236.
9. Kazakov A.N., Dunikov D.O., Mitrokhin S.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. № 46. P. 21774–21779.
10. Ртищева Н.В., Бердоносова Е.А., Клямкин С.Н., Тарасов Б.П. // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials = Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов : Proc. XI Intern. Conf. ICHMS '2009 (Yalta, 2009) / ed. by D.V Schur. et al. Kiev : AHEU. 2009. P. 312–313.
11. Challet S., Latroche M., Percheron-Guégan A., Heurtaux F. // J. Alloys Compounds. 2005. Vol. 404–406. P. 85–88.
12. Ivanova T.V., Sirotina R.A., Verbetsky V.N. // J. Alloys Compounds. 1997. Vol. 253–254. P. 210–211.
13. Сиротина Р.А., Иванова Т.В., Терехова О.В., Вербецкий В.Н. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 2. С. 140–143.
14. Бердоносова Е.А., Сотисюва К.М. // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials= Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов : Proc. XII Intern. Conf. ICHMS'2009 (Yalta, 2009) / ed. by D.V Schur. et al. Kiev : AHEU. 2009. P. 244–245.
15. Лушников С.А. Синтез и свойства гидридов интерметаллических соединений RT_3 (R – La, Ce, Gd, Er, T-Mn, Fe, Co, Ni) и AB_2 ($NbV(Fe, Co, Ni)$) : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М. : МГУ, 2007. 24 с.

16. Аникина Е.Ю., Вербецкий В.Н., Савченко А.Г. и др. // Материаловедение. 2015. №11. С. 3–8; Anikina E.Yu., Verbetckiy V.N., Savchenko A.G. et al.// Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Vol.7. № 4. P. 497–501.
17. Verbetsky V.N., Malyshenko S.P., Mitrokhin S.V. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 1998. Vol. 23. № 12. P. 1165–1177.
18. S. Srinivasa Murthy. Thermal engineering issues in hydrogen storage for mobile and portable applications [Электронный ресурс] // 4th Indo-US Round Table on Alternate Energy (Sept. 21–23, 2010, NIAS – IISc, Bangalore, India). PDFURL: <http://www.dtic.mil/get-tr-doc/pdf?AD=ADA592659> (дата обращения: 20.09.2016).
19. Wanner M., Friedlmeier G., Hoffmann G., Groll M. // J. Alloys Compounds. 1997. Vol. 253–254. P. 692–697.
20. Anil Kumar E., Prakash Maiya M., Srinivasa Murthy S., Viswanathan B. // J. Alloys Compounds. 2009. Vol. 476, № 1–2. P. 92–97.

2.2.3. Системы водорода со сплавами РЗМ, состоящими из четырех и более компонентов

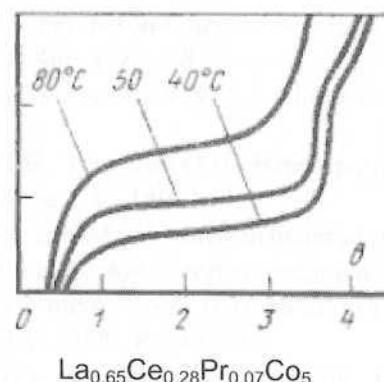
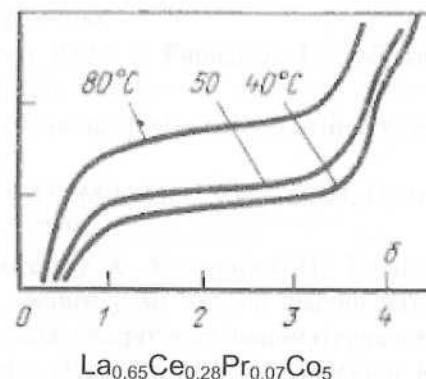
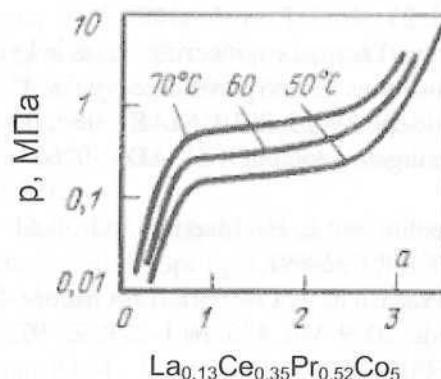


Рис. 2.2.3.1. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{La}_{0.13}\text{Ce}_{0.35}\text{Pr}_{0.52}\text{Co}_5$, $\text{La}_{0.65}\text{Ce}_{0.28}\text{Pr}_{0.07}\text{Co}_5$ и $\text{La}_{0.66}\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.14}\text{Co}_5$. Десорбция при температурах 40–80 °C [1, с. 214]

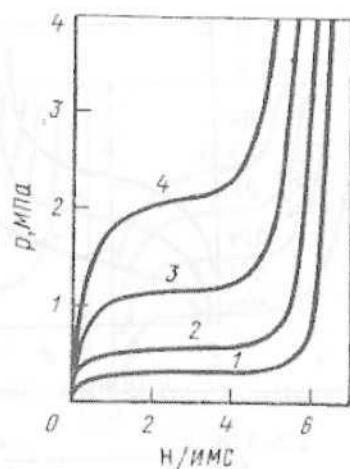


Рис. 2.2.3.2. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{La}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Ni}_{4,995}\text{Al}_{0,005}$ при температурах, °C: 1 – 30; 2 – 50; 3 – 70; 4 – 90 [1, с. 223]

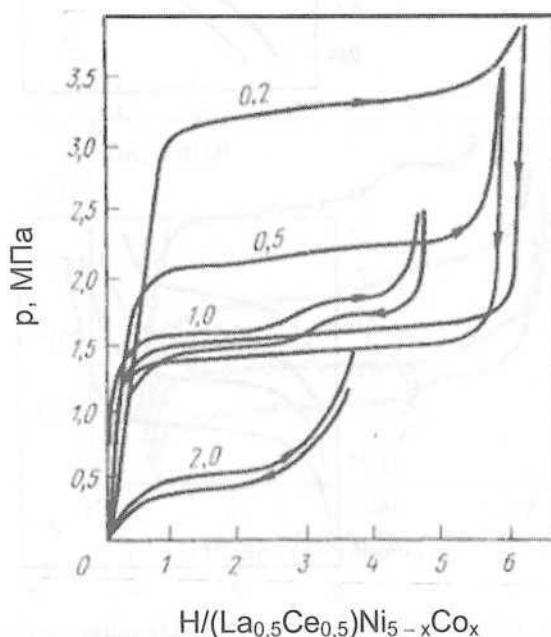


Рис. 2.2.3.3. Изотермы растворимости водорода в сплавах $(\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5})\text{Ni}_{5-x}\text{Co}_x$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 25 °C. Числа у кривых – значения x [1, с. 224; 2, с. 97]

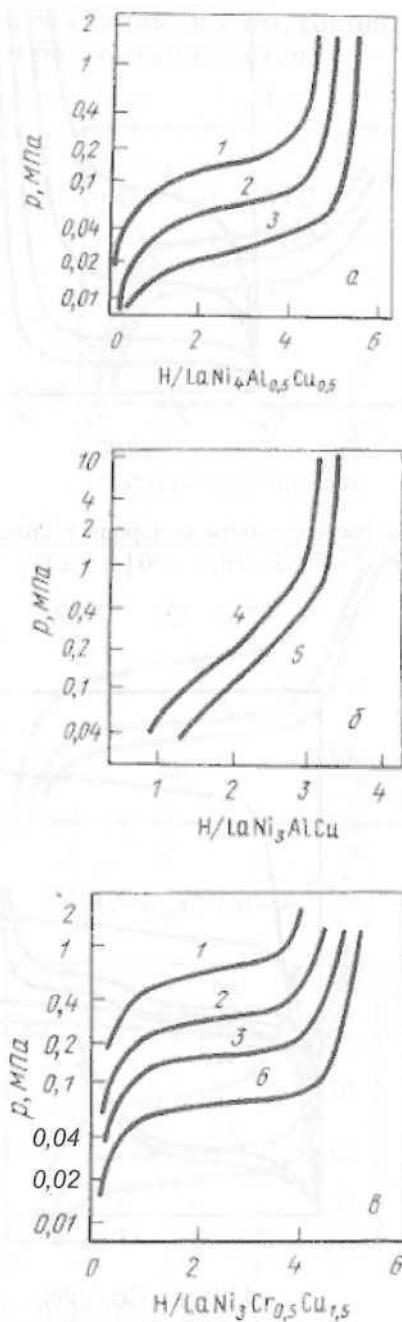


Рис. 2.2.3.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{LaNi}_4\text{Al}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ (а), LaNi_3AlCu (б) и $\text{LaNi}_3\text{Cr}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}$ (в). Десорбция при температурах: 1 – 80; 2 – 60; 3 – 40; 4 – 130; 5 – 100; 6 – 22 °C [1, с. 224]

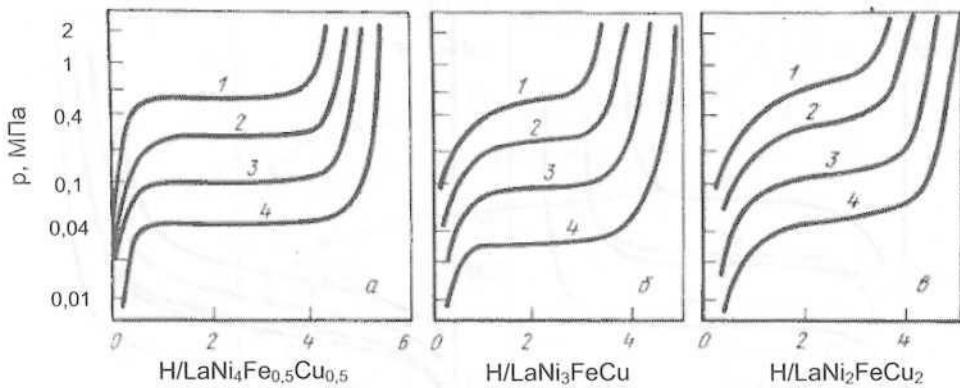


Рис. 2.2.3.5. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{LaNi}_4\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ (а), LaNi_3FeCu (б) и $\text{LaNi}_2\text{FeCu}_2$ (в). Десорбция при температурах: 1 – 80; 2 – 60; 3 – 40; 4 – 22 °C [1, с. 225]

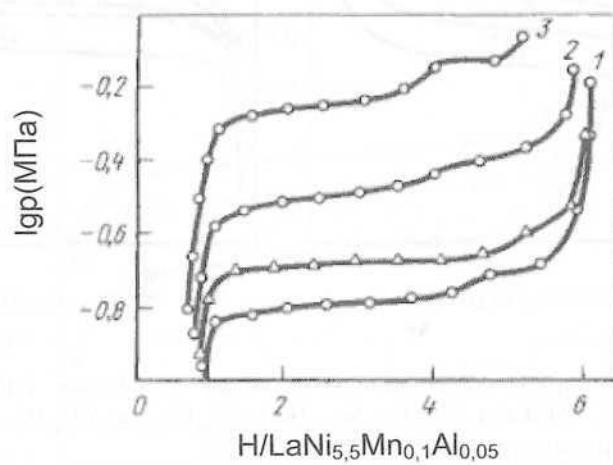


Рис. 2.2.3.6. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{5.5}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.05}$ при температурах: 1 – 20; 2 – 42; 3 – 60 °C. Δ – сорбция, ○ – десорбция [1, с. 225]

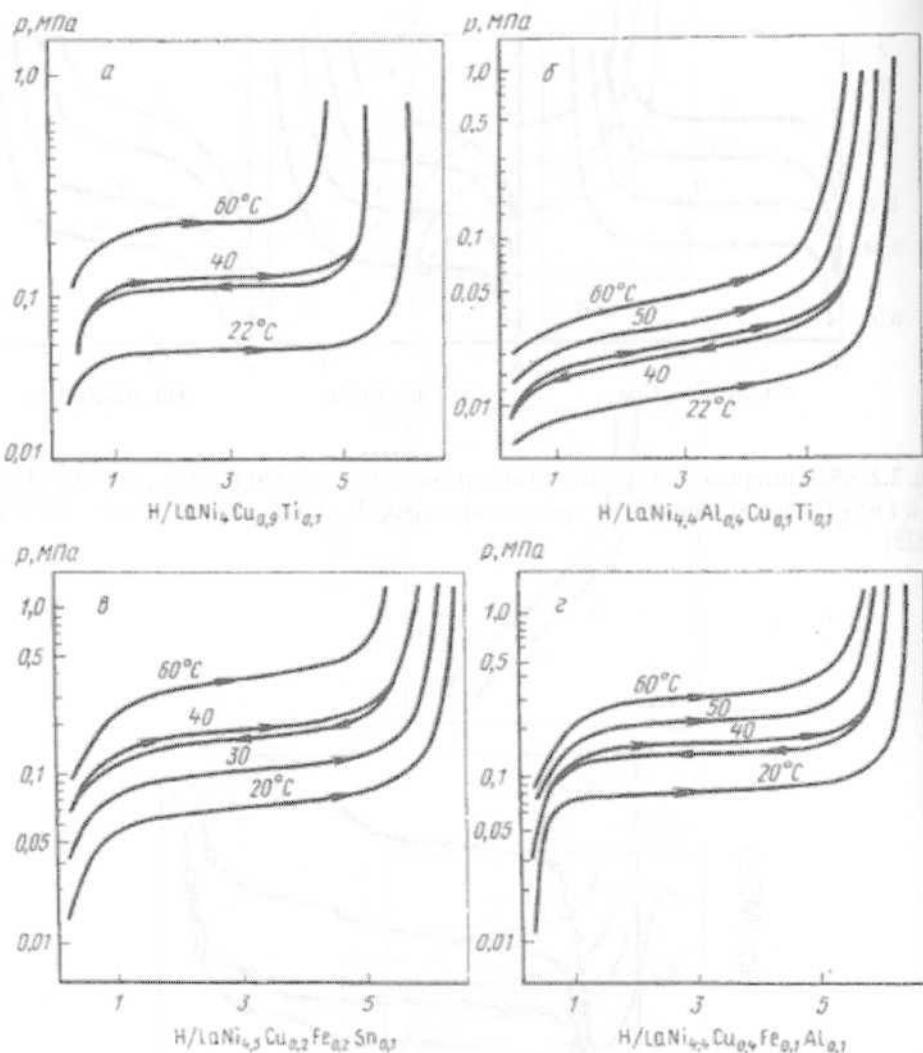


Рис. 2.2.3.7. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{LaNi}_4\text{Cu}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}$ (а); $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ (б); $\text{LaNi}_{4.5}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Sn}_{0.1}$ (в); $\text{LaNi}_{4.4}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ (г). Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 20–60 °C [1, с. 226]

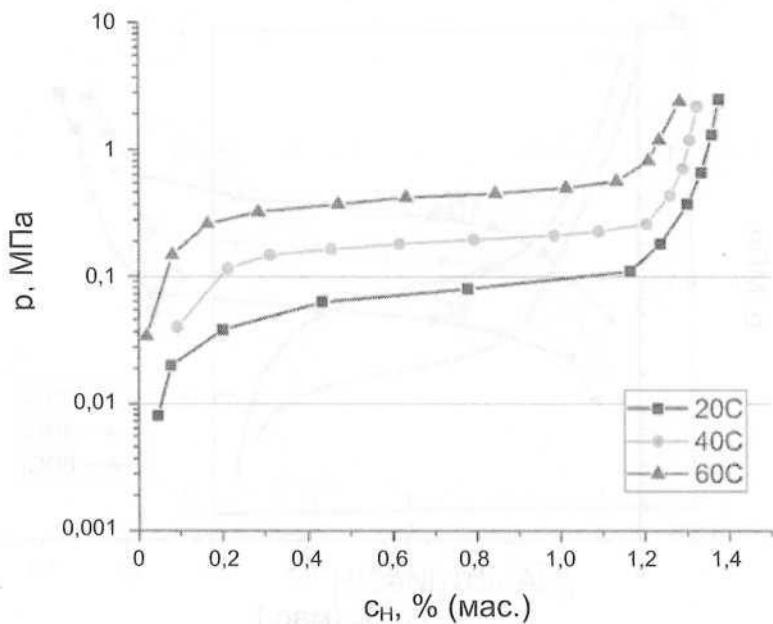


Рис. 2.2.3.8. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$. Десорбция при температурах 20, 40 и 60 °C [3]

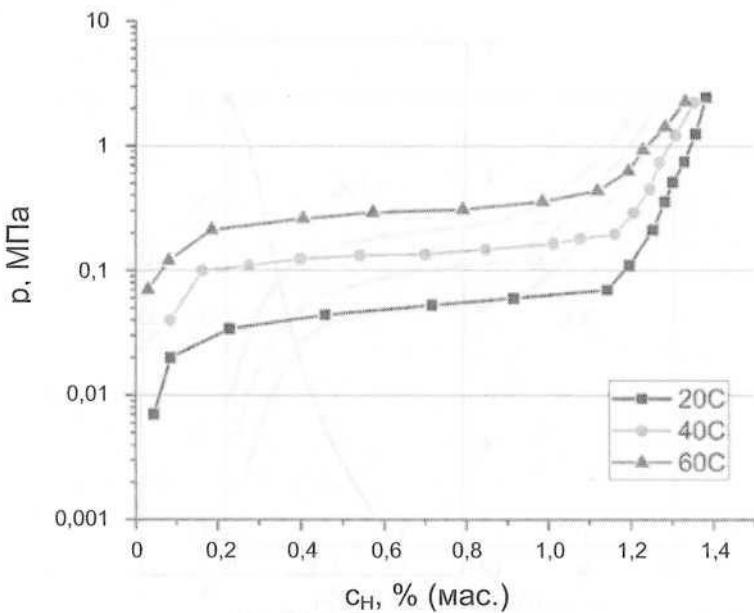


Рис. 2.2.3.9. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{4.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.2}$. Десорбция при температурах 20, 40 и 60 °C [3]

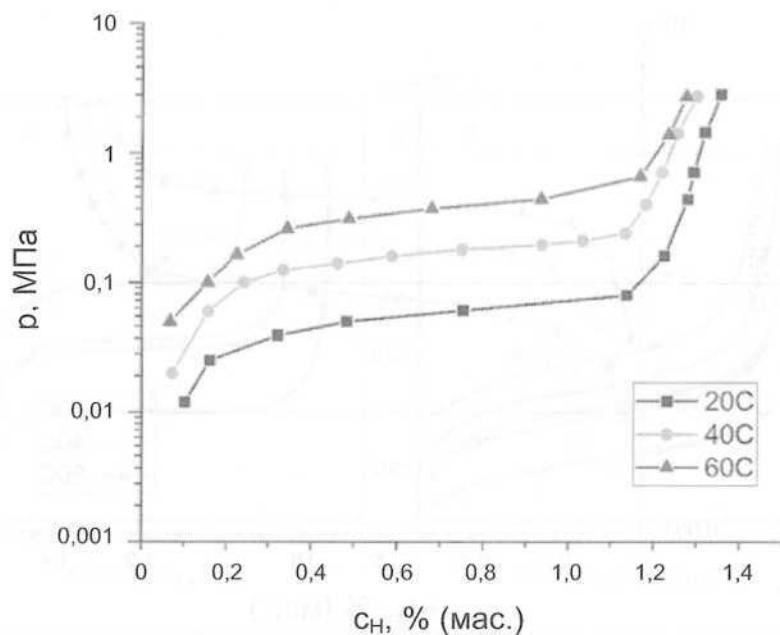


Рис. 2.2.3.10. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}$. Десорбция при температурах 20, 40 и 60 °C [3]

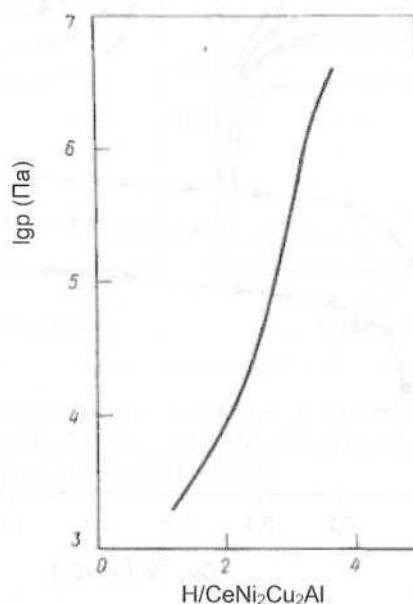


Рис. 2.2.3.11. Изотермы растворимости водорода в $\text{CeNi}_2\text{Cu}_2\text{Al}$ при температуре 393 K [2, с. 94]

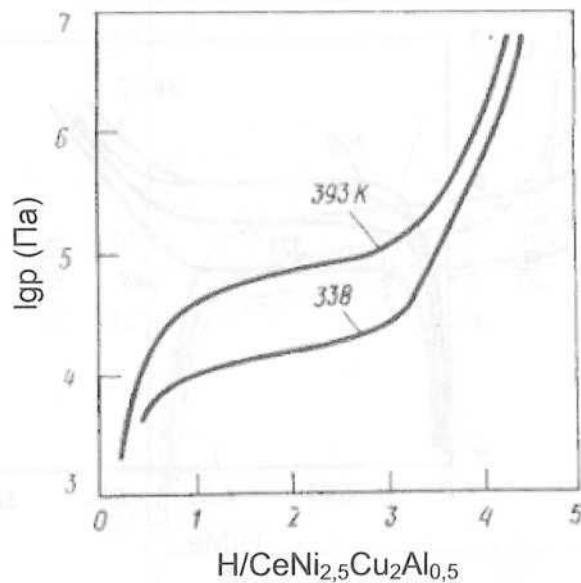


Рис. 2.2.3.12. Изотермы растворимости водорода в CeNi_{2,5}Cu₂Al_{0,5} [2, с. 95]

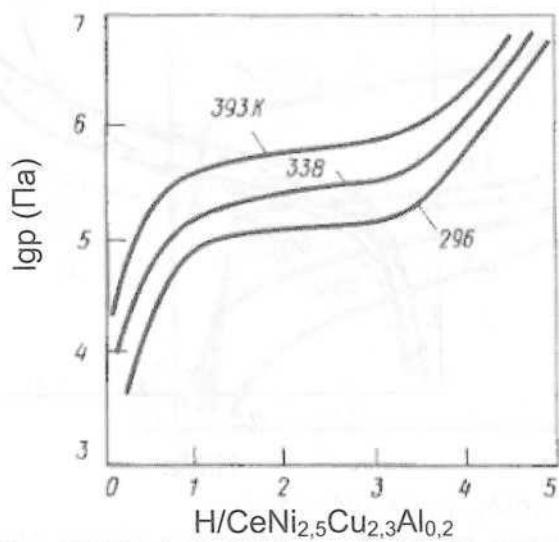


Рис. 2.2.3.13. Изотермы растворимости водорода в CeNi_{2,5}Cu_{2,3}Al_{0,2} [2, с. 95]

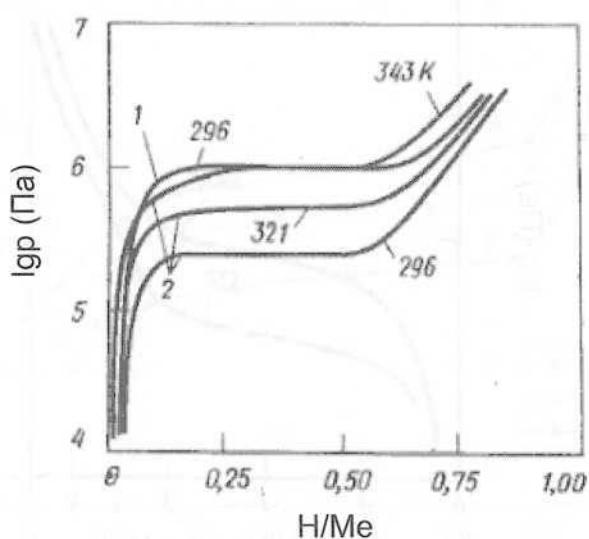


Рис. 2.2.3.14. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ce}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ и $\text{Ce}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ni}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$. Десорбция при температурах 296, 321 и 343 К [2, с. 97]

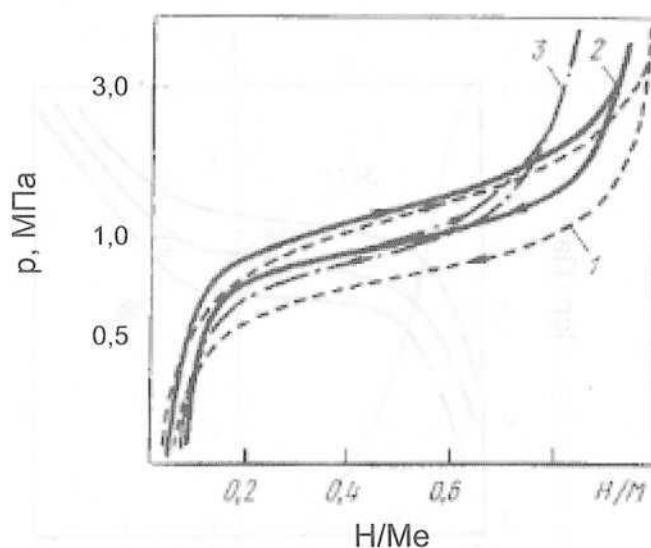


Рис. 2.2.3.15. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{MmNi}_{5-x}\text{Al}_x\text{M}_z$: 1 — $\text{MmNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$; 2 — $\text{MmNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,1}$; 3 — $\text{MmNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{Zr}_{0,1}$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 30 °C [1, с. 237]

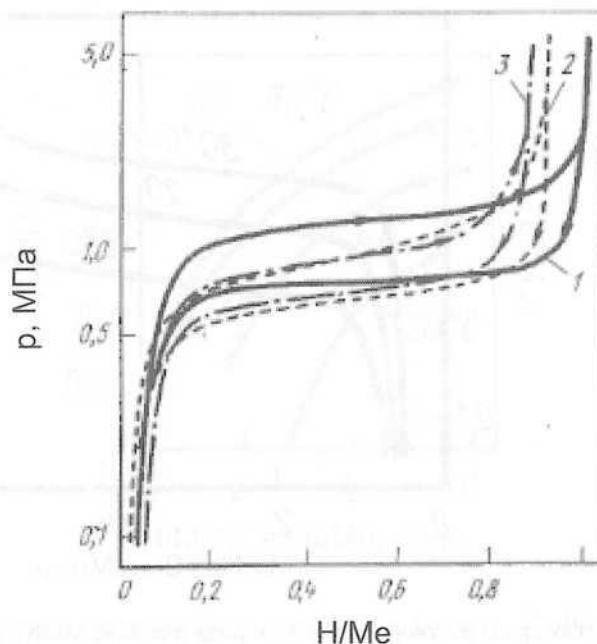


Рис. 2.2.3.16. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{MmNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{M}_z$: 1 – $\text{MmNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$; 2 – $\text{MmNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{0,05}$; 3 – $\text{MmNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1, с. 237]

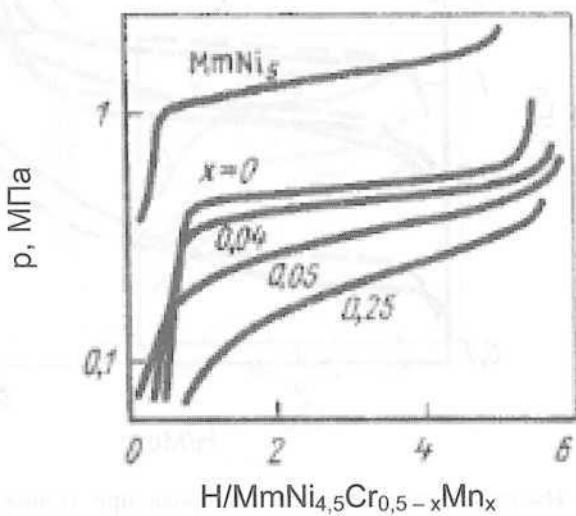


Рис. 2.2.3.17. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{MmNi}_{4,5}\text{Cr}_{0,5-x}\text{Mn}_x$. Десорбция при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1, с. 238]

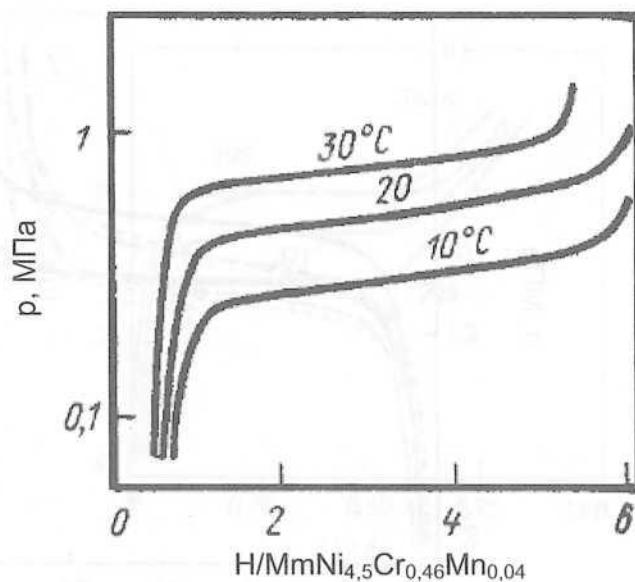


Рис. 2.2.3.18. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{MmNi}_{4,5}\text{Cr}_{0,46}\text{Mn}_{0,04}$. Десорбция при температурах 10, 20 и 30 °C [1, с. 238]

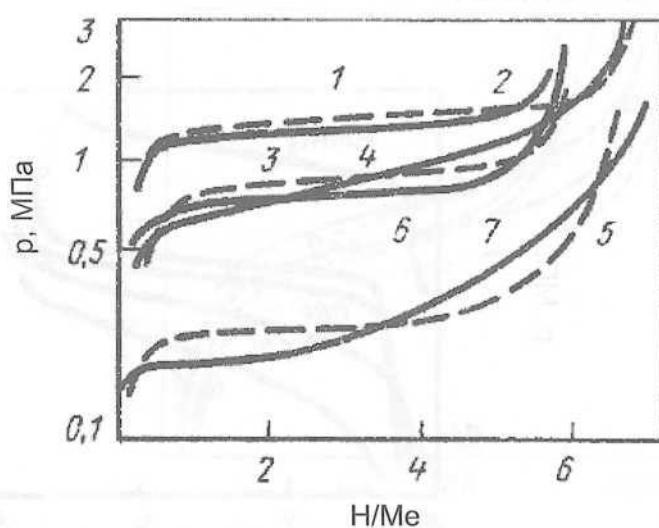


Рис. 2.2.3.19. Изотермы растворимости водорода при температуре 20 °C в сплавах $\text{MmNi}_{3-x-y}\text{Fe}_x\text{T}_y$ и $\text{MmNi}_{5-x-y}\text{Fe}_x\text{T}_y$: 1 – $\text{MmNi}_{4,7}\text{Fe}_{0,3}$; 2 – $\text{MmNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}$; 3 – $\text{MmNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{0,2}$; 4 – $\text{MmNi}_{4,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}$; 5 – $\text{MmNi}_{4,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Al}_{0,2}$; 6 – $\text{MmNi}_{4,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}$; 7 – $\text{MmNi}_{4,7}\text{Mn}_{0,3}$ [1, с. 238]

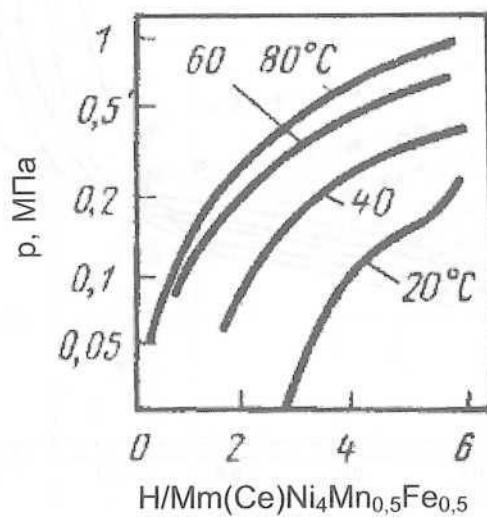


Рис. 2.2.3.20. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mm(Ce)Ni_4Mn_{0,5}Fe_{0,5}$; $Mm(Ce)$ – цериевый мишметалл [1, с. 238]

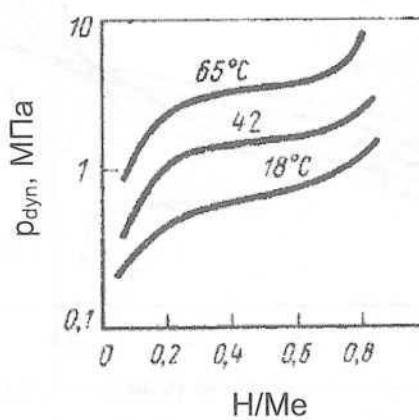
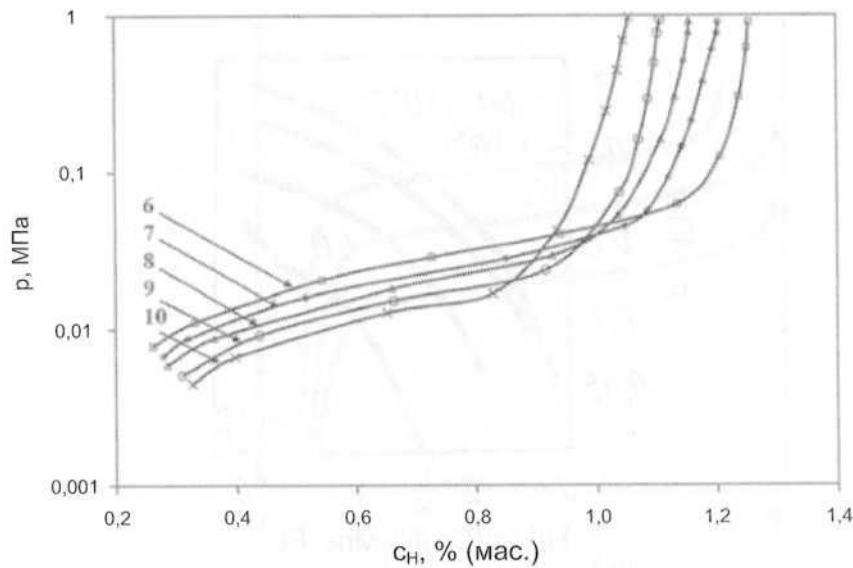
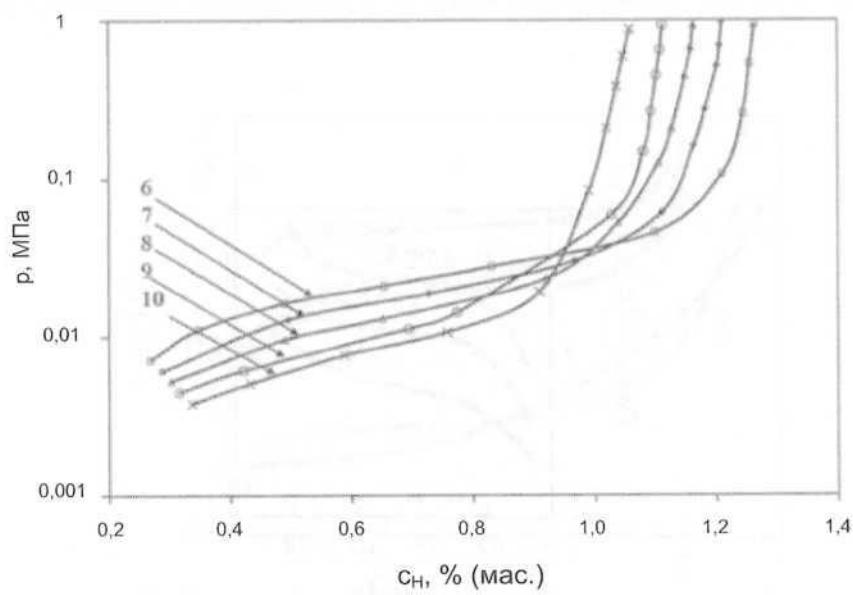


Рис. 2.2.3.21. Изотермы растворимости водорода в полученном методами порошковой металлургии композиционном материале $MmNi_{4,15}Fe_{0,85}+Al$ (18% по массе); p_{dyn} – динамическое давление при десорбции [1, с. 238]



а)



б)

Рис. 2.2.3.22. Изотермы растворимости водорода в сплавах $MnNi_{5-x}(Co, Mn, Al, Fe)_x$:
6 – $MnNi_{3.9}Co_{0.8}Mn_{0.2}Al_{0.1}$; 7 – $MnNi_{3.8}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.2}$; 8 – $MnNi_{3.7}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.3}$; 9 –
 $MnNi_{3.6}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.3}Fe_{0.2}$; 10 – $MnNi_{3.5}Co_{0.4}Mn_{0.4}Al_{0.4}Fe_{0.3}$. Сорбция (а) и десорбция (б)
при температуре 293 К [4]. Изотермы для сплавов 1–5 см. в разделе 2.2.2

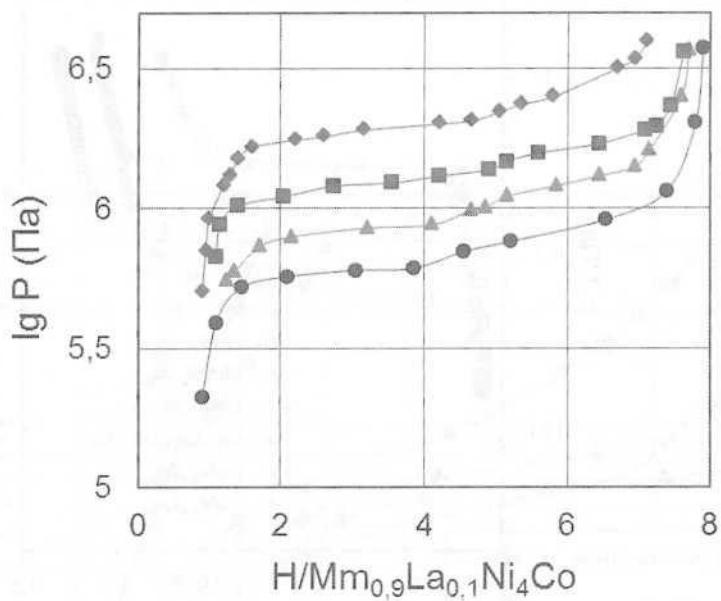


Рис. 2.2.3.23. Изотермы растворимости водорода в сплаве Mm_{0,9}La_{0,1}Ni₄Co. Десорбция при температурах, К: ● – 273, ▲ – 283, ■ – 293, ♦ – 305 [5]

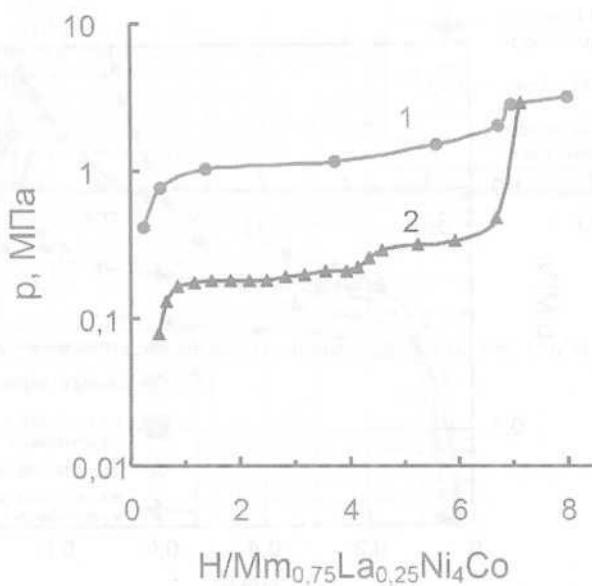


Рис. 2.2.3.24. Изотермы растворимости водорода в сплаве Mm_{0,75}La_{0,25}Ni₄Co: 1 – сорбция, 298 К; 2 – десорбция, 258 К [6]

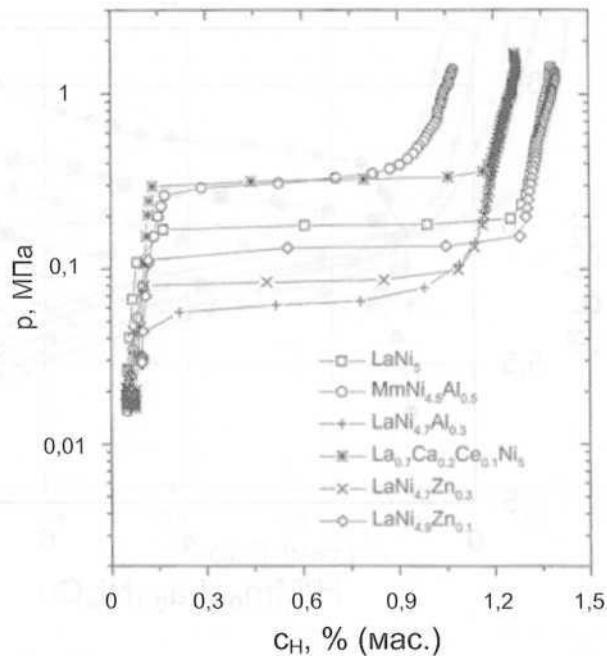


Рис. 2.2.3.25. Изотермы растворимости водорода в различных ИМС, полученных механическим сплавлением: \square – LaNi_5 ; \circ – $\text{MnNi}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$; $+$ – $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$; $*$ – $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,2}\text{Ce}_{0,1}\text{Ni}_5$; \times – $\text{LaNi}_{4,7}\text{Zn}_{0,3}$; \diamond – $\text{LaNi}_{4,9}\text{Zn}_{0,1}$ [7]

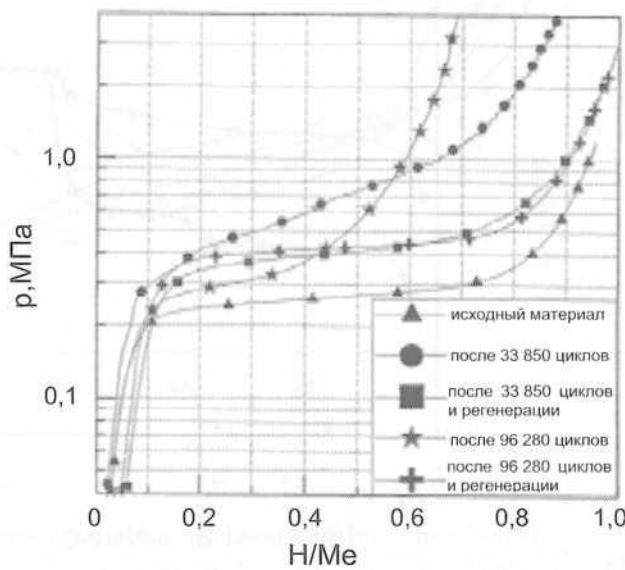


Рис. 2.2.3.26. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LmNi}_{4,49}\text{Co}_{0,01}\text{Mn}_{0,205}\text{Al}_{0,205}$. Сорбция при температуре 60 °C [8]

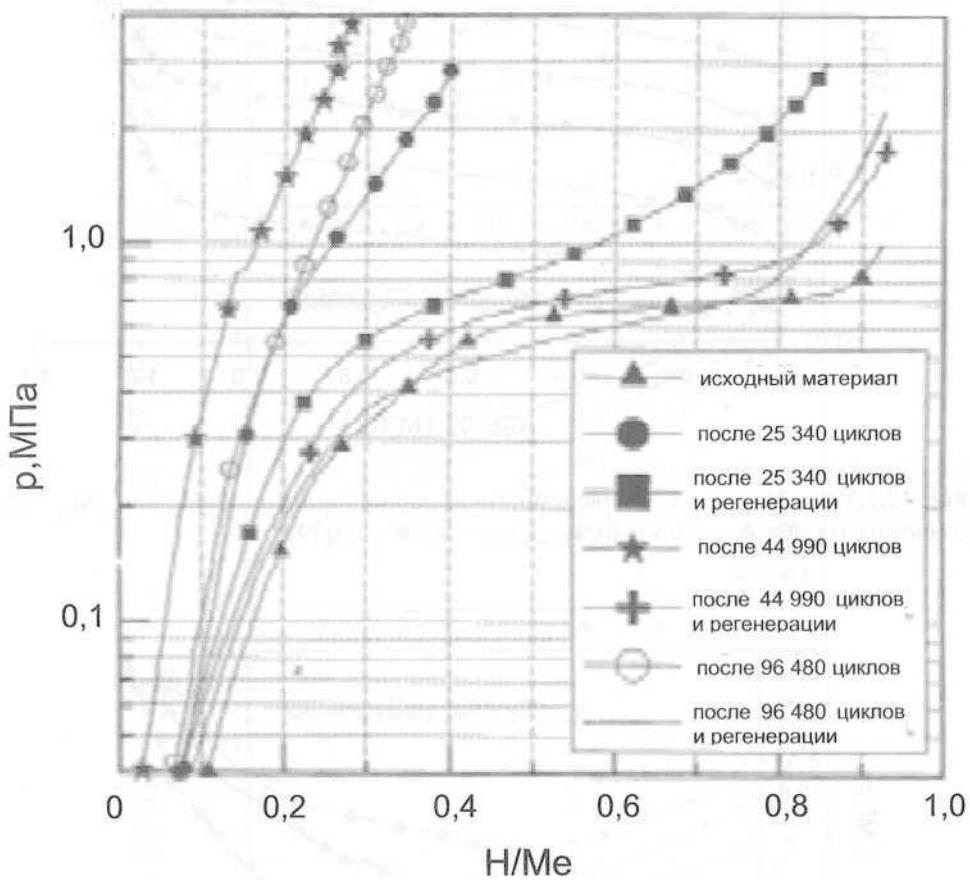


Рис. 2.2.3.27. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LmNi}_{4,08}\text{Mn}_{0,62}\text{Al}_{0,1}\text{Co}_{0,2}$. Сорбция при температуре $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8]

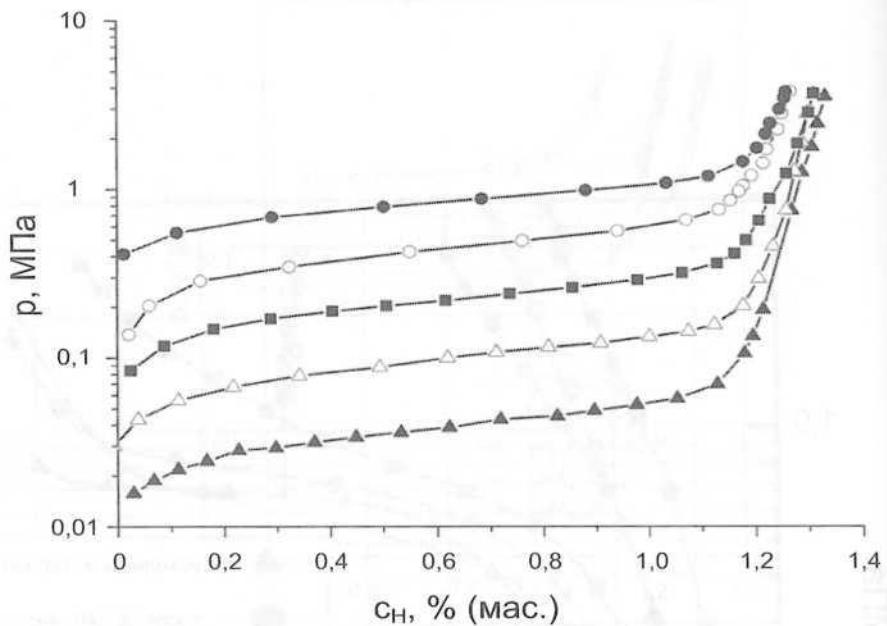


Рис. 2.2.3.28. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{LaFe}_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Ni}_{4,8}$ при температурах, °C: ▲ – 20, Δ – 40, ■ – 60, ○ – 80, ● – 100 [9]

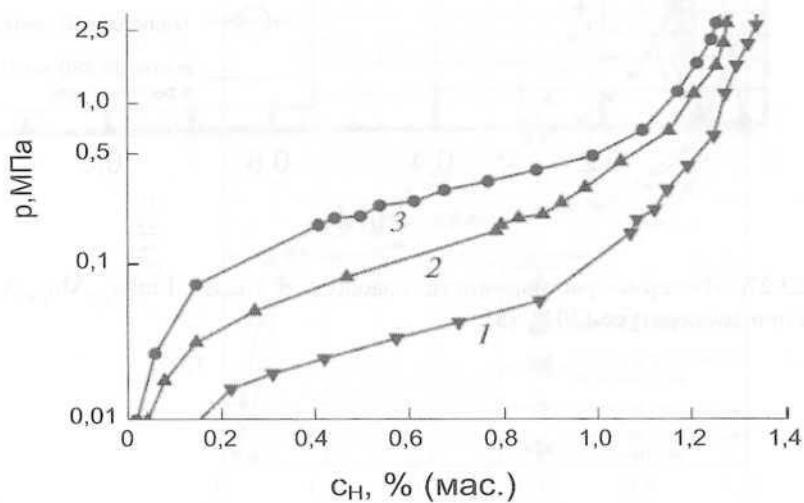


Рис. 2.2.3.29. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Mm}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{4,1}\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,1}$ [10]. Десорбция при температуре, °C: 1 – 21, 2 – 40, 3 – 60

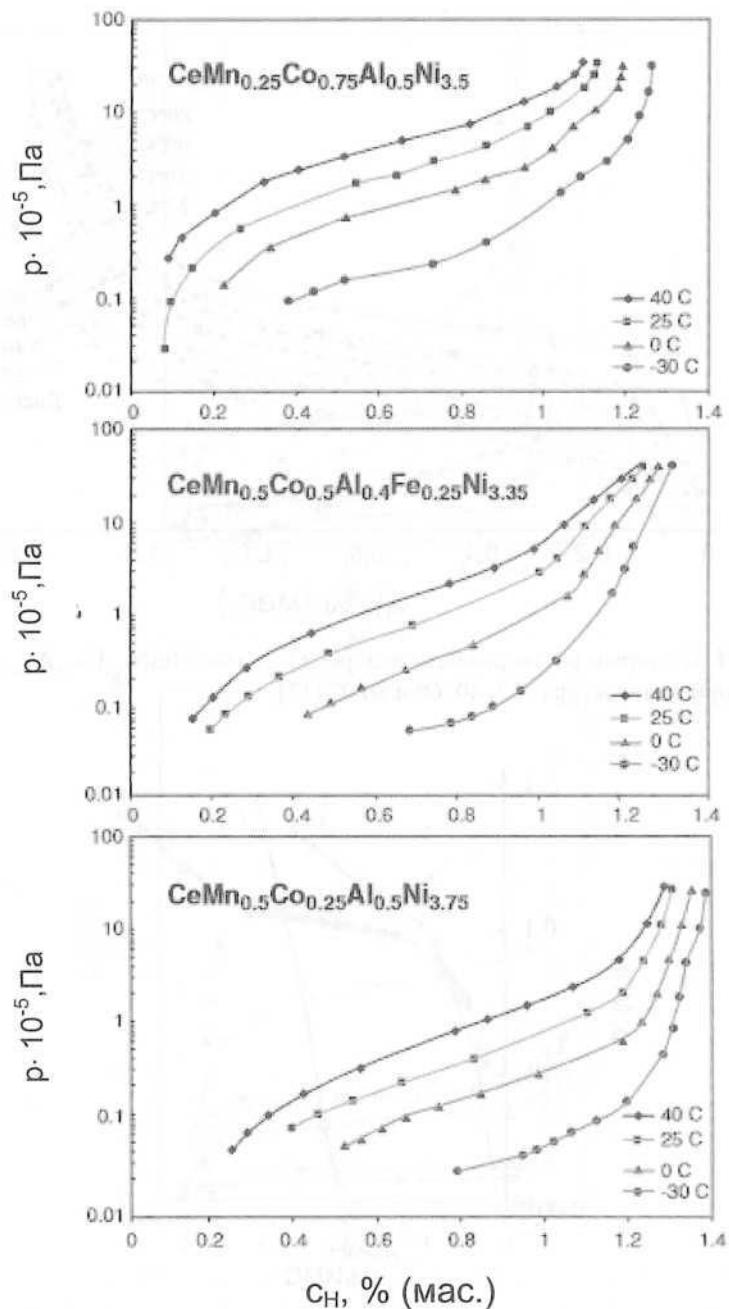


Рис. 2.2.3.30. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{CeMn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{3.5}$; $\text{CeMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.4}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{3.35}$ и $\text{CeMn}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{3.75}$. Десорбция при температурах 40, 25, 0 и -30°C [11]

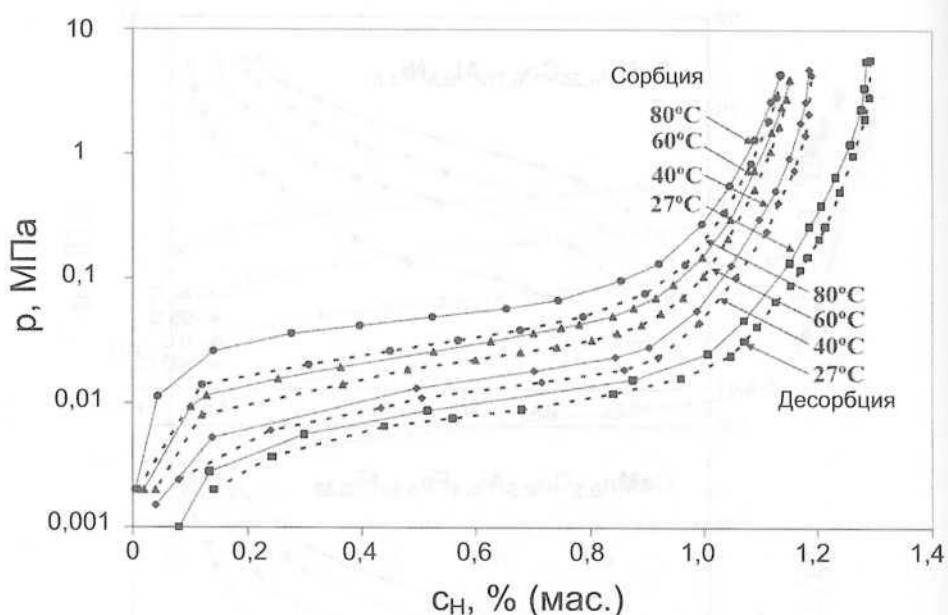


Рис. 2.2.3.31. Изотермы растворимости водорода в сплаве MmNi_{3,9}Co_{0,5}Al_{0,6}. Сорбция и десорбция при температурах 27, 40, 60 и 80 °C [12]

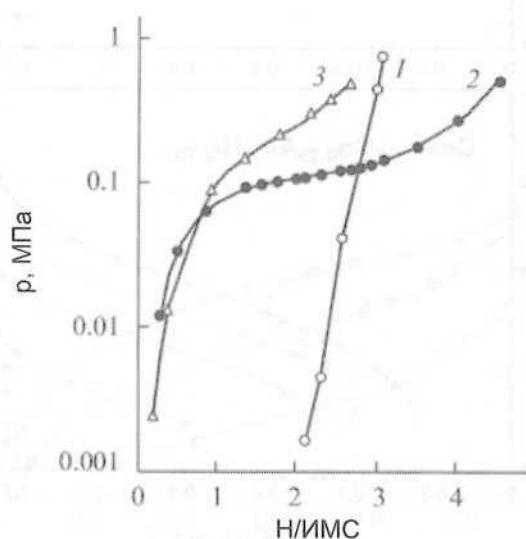
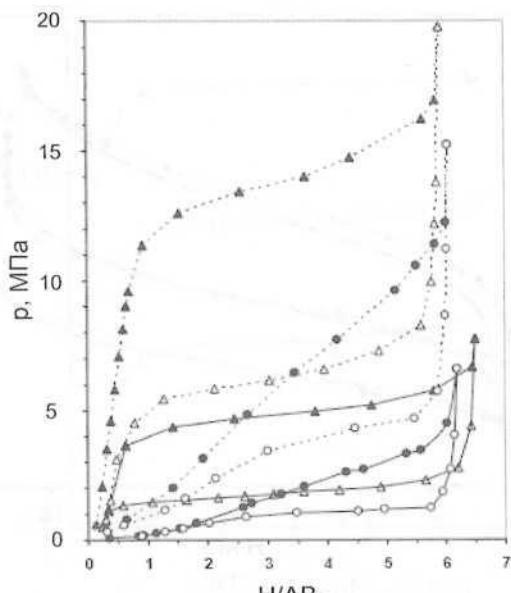
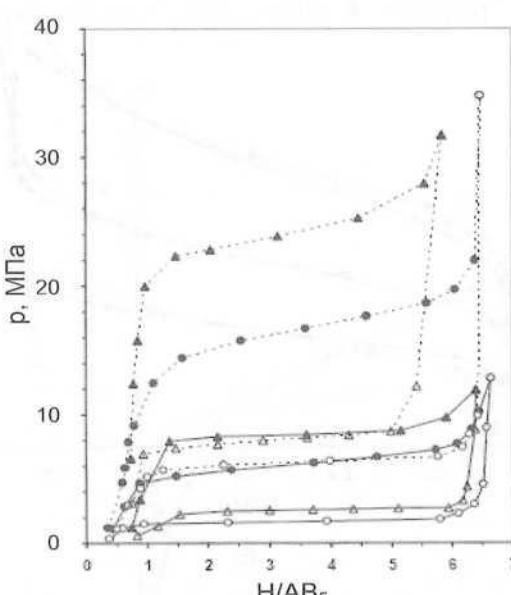


Рис. 2.2.3.32. Изотермы растворимости водорода в сплавах состава MmM_{5,2} (MmNi_{3,95}Mn_{0,4}Al_{0,3}Co_{0,55}) с различной структурой. Сорбция при температуре 328 K: 1 – образцы с содержанием аморфной фазы ~40 %, 2 – исходные поликристаллы (размер нанокристаллитов ~54 нм), 3 – нанокристаллы размером ~15 нм [13]



a)



б)

Рис. 2.2.3.33. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ce_{0.7}La_{0.3}Ni_{4.5}Co_{0.3}Sn_{0.2}$ (а) и $Ce_{0.8}La_{0.2}Ni_{4.9}Al_{0.1}$ (б). Для сравнения приведены данные для базовых составов $Ce_{0.7}La_{0.3}Ni_{4.5}Co_{0.5}$ и $Ce_{0.8}La_{0.2}Ni_5$ (треугольники). Сплошные линии – 295 К, пунктирные – 333 К, закрашенные символы – сорбция, пустые символы – десорбция [14]

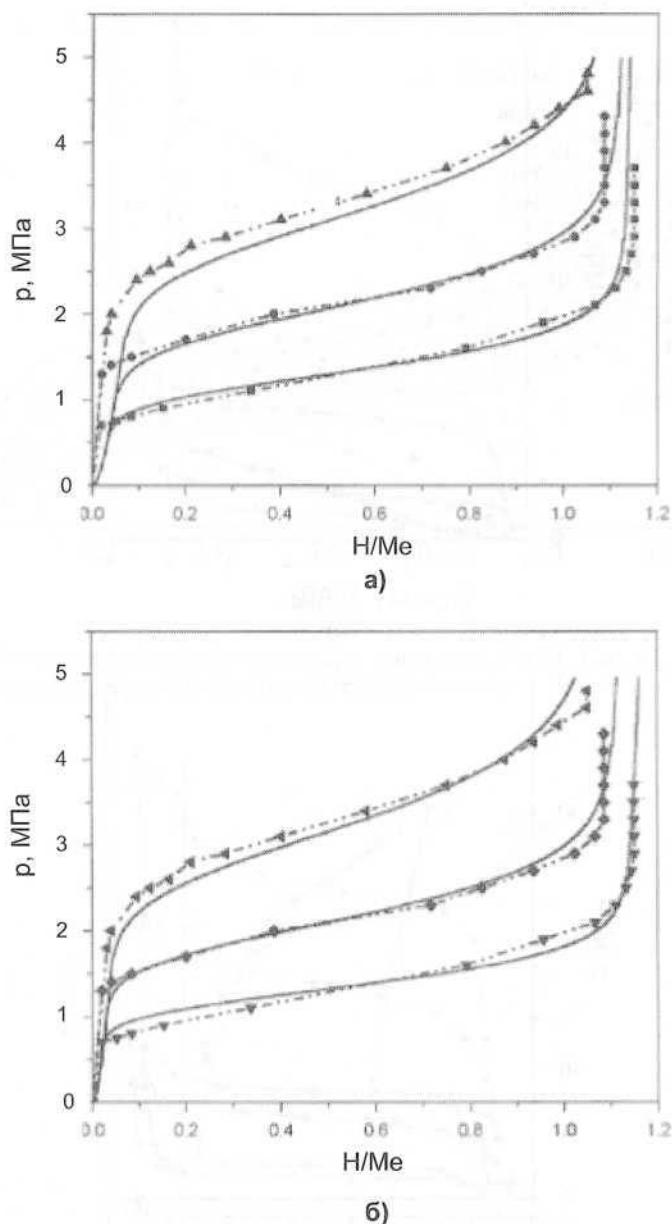


Рис. 2.2.3.34. Сравнение экспериментальных изотерм растворимости водородов сплаве $\text{La}_{0.4}\text{Mm}_{0.6}\text{Ni}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}$ (пунктирные линии) с кривыми, которые были рассчитаны авторами с использованием методов математического моделирования (сплошные линии): (а) по симметричной модели, основанной на теории Лейчера (Lacher), (б) по асимметричной модели газа Ван-дер-Ваальса(vanderWaals). Десорбция при температурах 325, 350 и 375 К [15]

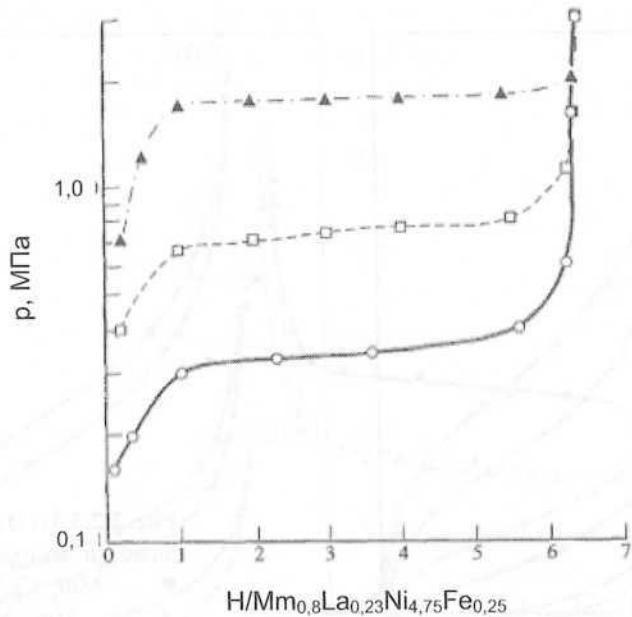


Рис. 2.2.3.35. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Mm}_{0,8}\text{La}_{0,23}\text{Ni}_{4,75}\text{Fe}_{0,25}$. Десорбция при температурах, К: \circ – 273, \square – 295, \blacktriangle – 323 [16]

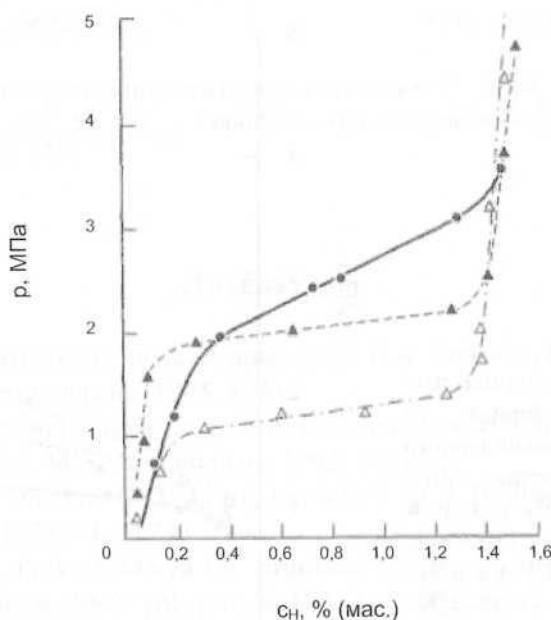


Рис. 2.2.3.36. Изотермы растворимости водорода в сплавах: \bullet – $\text{Mm}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{4,48}\text{Fe}_{0,4}\text{Co}_{0,3}$; \blacktriangle – $\text{Mm}_{0,9}\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{4,7}\text{Co}_{0,3}$; Δ – $\text{Mm}_{0,9}\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{4,8}\text{Fe}_{0,2}$. Десорбция при температуре 296 К [16]

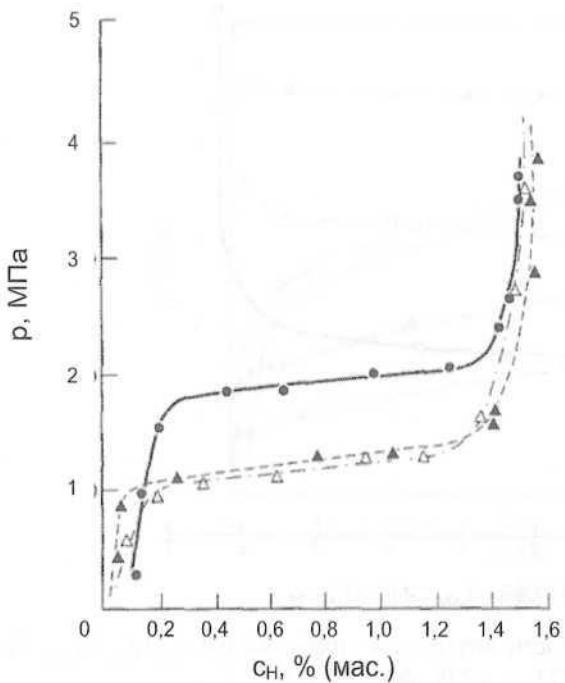


Рис. 2.2.3.37. Изотермы растворимости водорода в сплавах:
 \bullet — $Mm_{0.9}Ce_{0.2}Ni_{4.44}Fe_{0.06}Co_{0.5}$;
 \blacktriangle — $Mm_{1.1}Ni_{4.9}Fe_{0.1}$; \square — $Mm_{0.8}Ce_{0.3}Ni_{4.85}Cr_{0.15}$. Десорбция при температуре 296 К [16]

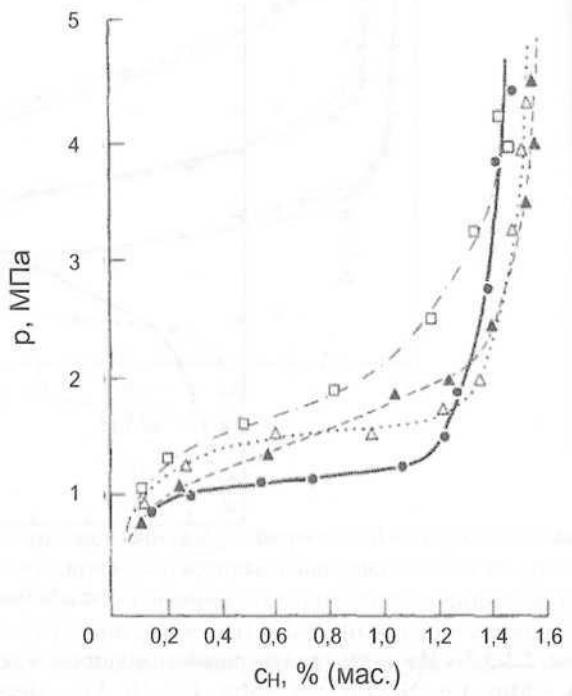


Рис. 2.2.3.38. Изотермы растворимости водорода в сплавах промышленного производства. Состав: $Mm-Ce-Ni-Co-Fe-Ti$, % (мас.): \bullet — 30,0–3,24–61,1–4,5–0,8–0,8; \blacktriangle — 30,0–3,24–61,1–4,5–0,71–0; \square — 30,55–3,24–60,88–4,09–2,13–0; Δ — 30,52–3,24–60,96–5,45–0,71–0. Десорбция при температуре 296 К [16]

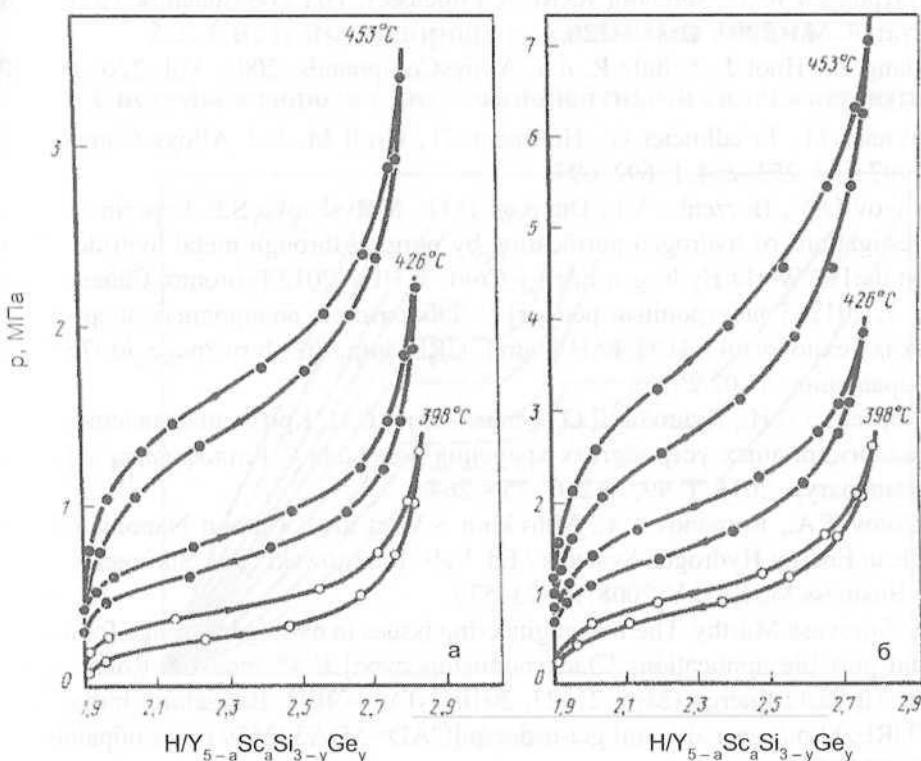


Рис. 2.2.3.39. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Y}-\text{Sc}-\text{Si}-\text{Ge}$: (а) – $\text{Y}-\text{Sc}-\text{Si}-\text{Ge}$; (б) – $\text{Y}-\text{Sc}-\text{Si}-\text{Ge}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах $398^{2,72}, 426^{0,28} \text{ и } 453 \text{ К}$ [1, с. 295]

Литература

- Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
- Гидридные системы : Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
- Kazakov A.N., Dunikov D.O., Mitrokhin S.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41, № 46. P. 21774–21779.
- Anil Kumar E., Prakash Maiya M., Srinivasa Murthy S., Viswanathan B. // J. Alloys Compounds. 2009. Vol. 476, № 1–2. P. 92–97.
- Патрикеев Ю.Б., Филянд Ю.М., Бадовский В.В. // ГИРЕДМЕТ – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников : Юбилейный сборник. М. : ЦИНАО, 2001. С. 265–290.

6. Патрикес Ю.Б., Филянд Ю.М. // Гиредмет. Год образования 1931 : Сб. статей. М. : 2007. С. 119–126.
7. Liang G., Huot J., Schulz R. // J. AlloysCompounds. 2001. Vol. 320. № 1. P. 133–139.
8. Wanne rM., Friedlmeier G., Hoffmann G., Groll M. // J. Alloys Compounds. 1997. Vol. 253–254. P. 692–697.
9. Blinov D.V., Borzenko V.I., Dunikov D.O., Malyshenko S.P. Experimental investigations of hydrogen purification by purging through metal hydride : Rep. on the 19th World Hydrogen Energy Conf. WHEC-2012 (Toronto, Canada, June 3–7, 2012) [Электронный ресурс] // Лаборатория водородных энергетических технологий ОИВТ РАН [сайт]. URL: http://h2lab.ru/?page_id=75 (дата обращения: 07.02.2016).
10. Борзенко В.И., Дуников Д.О., Малышенко С.П. Кризисные явления в металлогидридных устройствах хранения водорода // Термофизика высоких температур. 2011. Т. 49, № 2. С. 256–264.
11. Zотов Т.А., Romanov I.A., Mitrokhin S.V. et al. // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems / Ed. by B. Baranowski et al. Springer Science + Business Media B.V. 2008. P. 523–532.
12. S. Srinivasa Murthy. Thermal engineering issues in hydrogen storage for mobile and portable applications [Электронный ресурс] // 4th Indo-US Round Table on Alternate Energy (Sept. 21–23, 2010, NIAS – IISc, Bangalore, India). PD-FURL: <http://www.dtic.mil/get-tr-doc/pdf?AD=ADA592659> (дата обращения: 20.09.2016).
13. Ares J.R., Cuevas F., Percheron-Guégan A. // Acta Materialia. 2005. Vol. 53, № 7. P. 2157–2167. Цит. по : Андриевский Р.А. // Успехи химии. 2011. Т. 80, № 9. С. 890–904.
14. Клямкин С.Н. Неравновесные состояния и гистерезис сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах : Дис. ... д-ра хим. наук. М., 2014. 246 с.
15. Singh R.K., Lototsky M.V., Srivastava O.N. // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. P. 2971–2976.
16. Fyodorov R.A., Alisov S.I., Chubrikov V.S. et al. // Int. J. HydrogenEnergy. 1997. Vol. 22, № 2–3. P. 225–231.

2.3. Системы водорода со сплавами титана

2.3.1. Системы водорода с двухкомпонентными сплавами титана

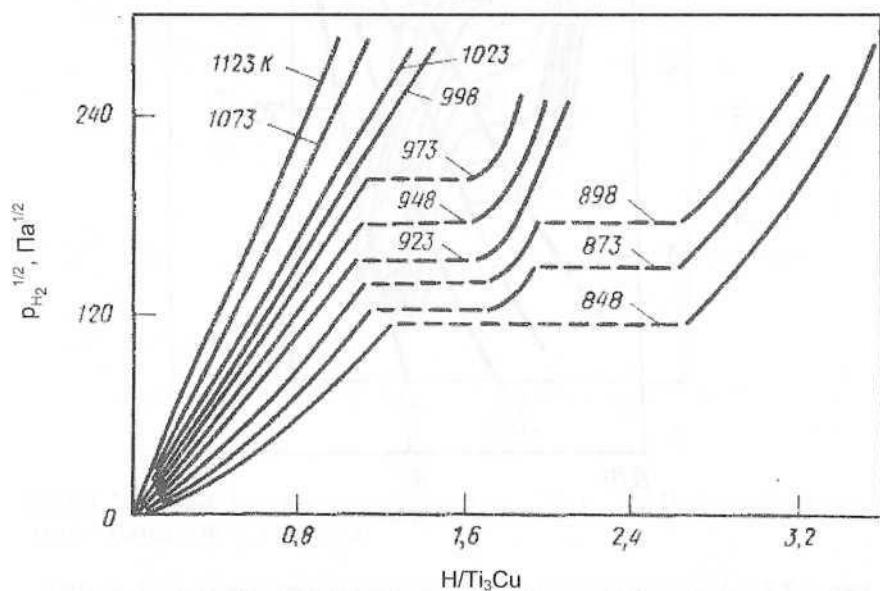


Рис. 2.3.1.1. Изотермы растворимости водорода в сплаве Ti_3Cu . Сорбция при температурах 848–1123 К [1, с. 106; 2]

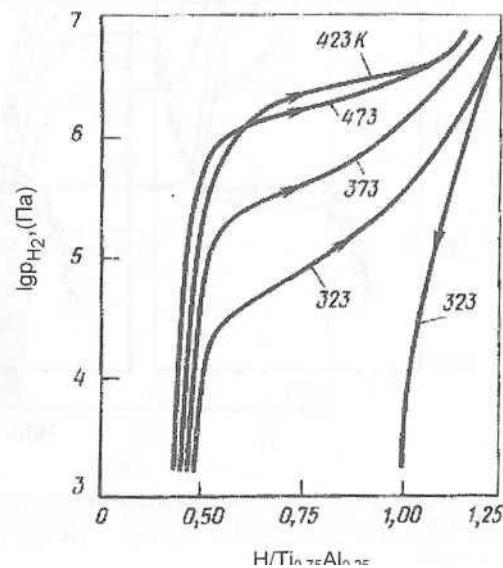


Рис. 2.3.1.2. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Ti}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$. Сорбция при температурах 323–473 К, десорбция при 323 К [3; 1, с. 106]

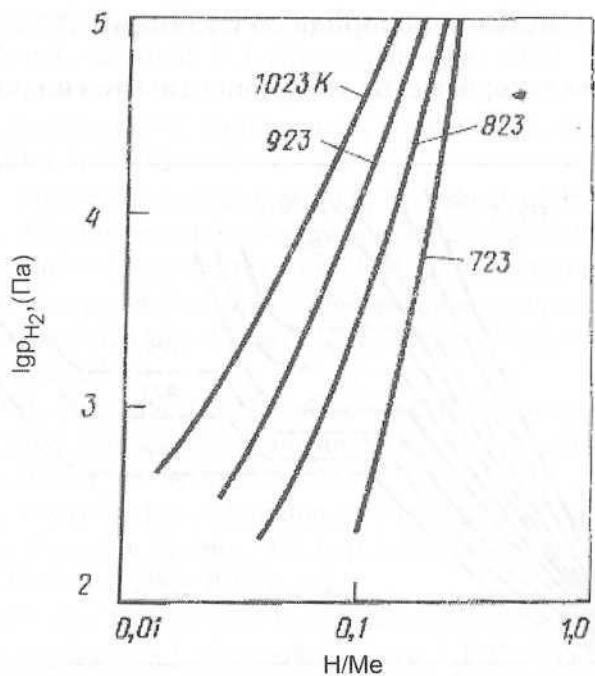


Рис. 2.3.1.3. Изотермы растворимости водорода в сплаве Ti_3Al [1, с. 106]

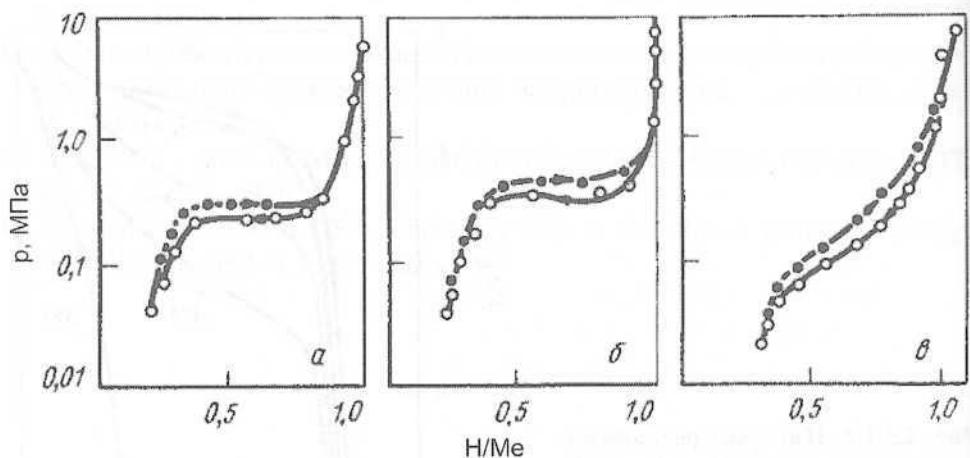


Рис. 2.3.1.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах системы $\text{Ti}-\text{Cr}$: (а) — $\text{TiCr}_{1,8}$ (-75°C); (б) — $\text{TiCr}_{1,5}$ (-70°C); (в) — $\text{TiCr}_{1,22}$ (-75°C). Сорбция (→) и десорбция (←) [4, с. 252]

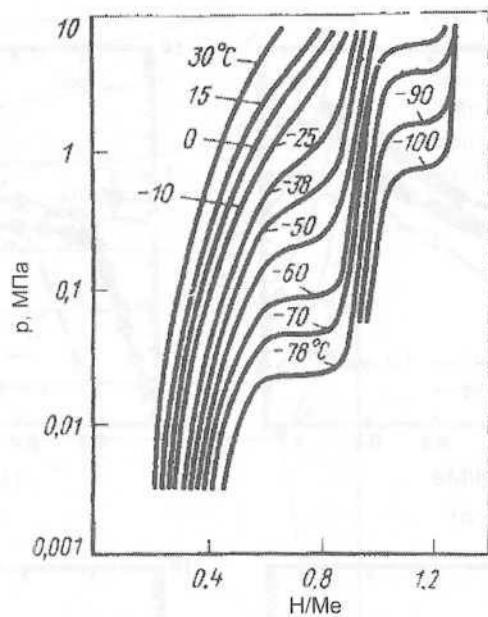


Рис. 2.3.1.5. Изотермы растворимости водорода в $\text{TiCr}_{1.9}$ (C14). Десорбция при температурах от -100 до $+30$ $^{\circ}\text{C}$ [4, с. 252]

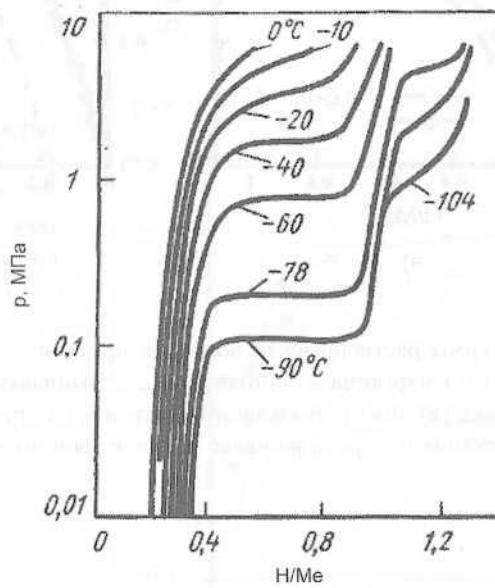


Рис. 2.3.1.6. Изотермы растворимости водорода в $\text{TiCr}_{1.8}$ (C15). Десорбция при температурах от -104 до 0 $^{\circ}\text{C}$ [4, с. 251]

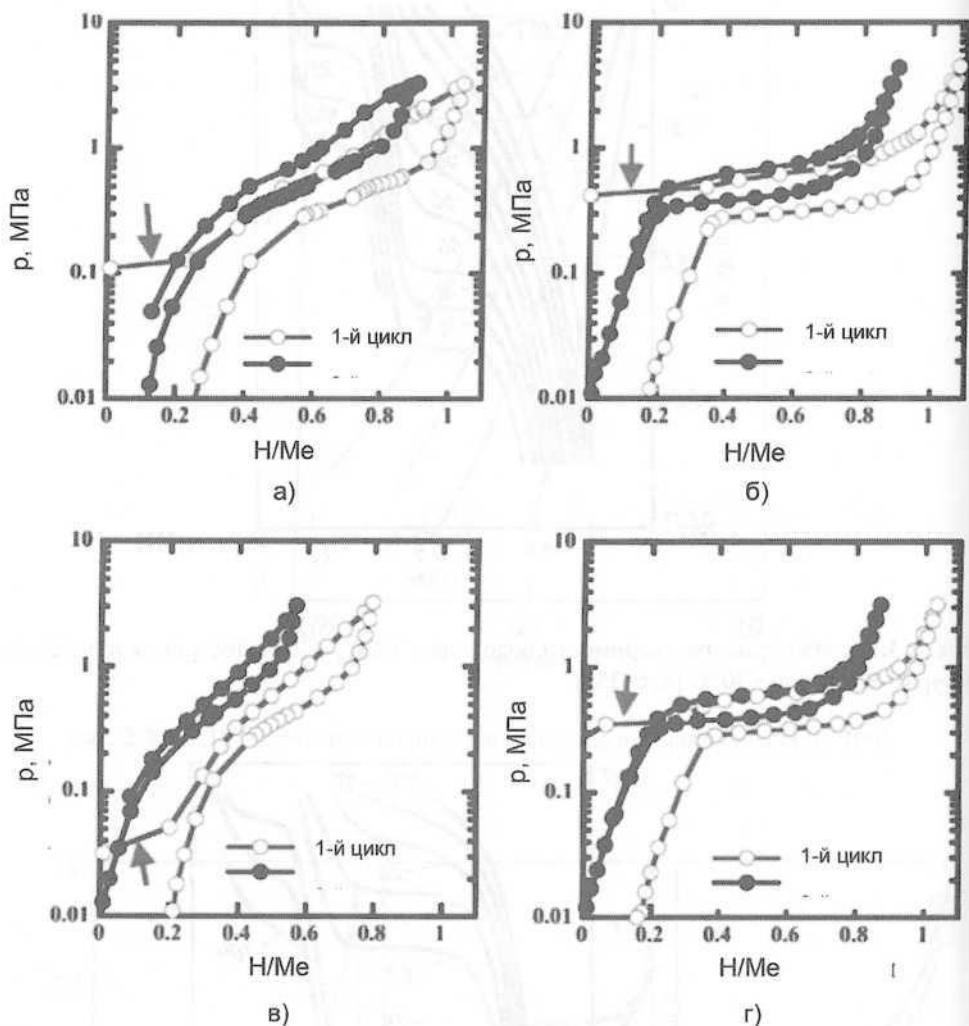


Рис. 2.3.1.7. Изотермы растворимости водорода при комнатной температуре в сплаве титана с 58 % (ат.) марганца в состоянии после выплавки (а), выплавки и отжига (б), быстрой закалки (в), быстрой закалки и отжига (г). Стрелки указывают на резкое увеличение содержания водорода в сплаве при постоянном давлении в первом цикле гидрирования [5]

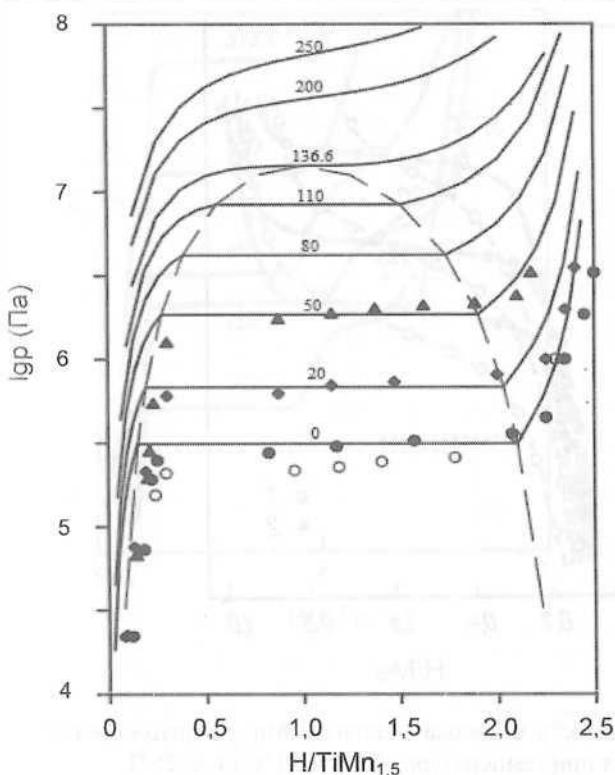
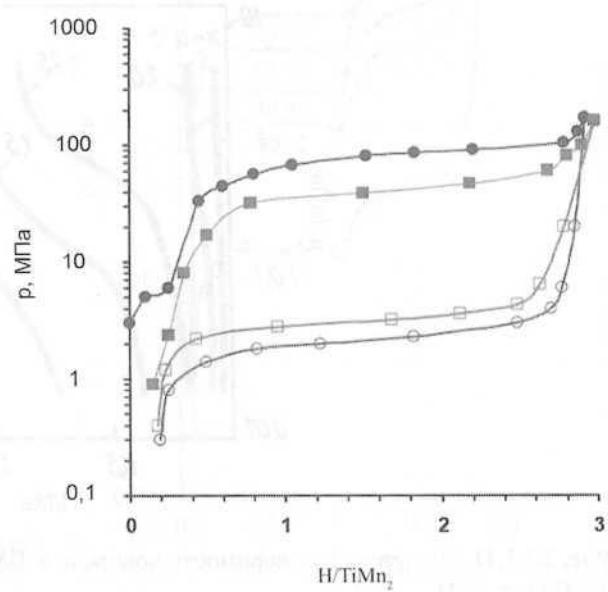


Рис. 2.3.1.8. Расчетные изотермы растворимости водорода в интерметаллиде $\text{TiMn}_{1.5}$ в сравнении с экспериментальными данными для десорбции. Числа у кривых – температура, $^{\circ}\text{C}$ [6]

Рис. 2.3.1.9. Изотермы растворимости водорода в TiMn_2 при температуре 293 К [7]: ● – абсорбция, 1-й цикл; ○ – десорбция, 1-й цикл; ■ – абсорбция, 2-й цикл; □ – десорбция, 2-й цикл



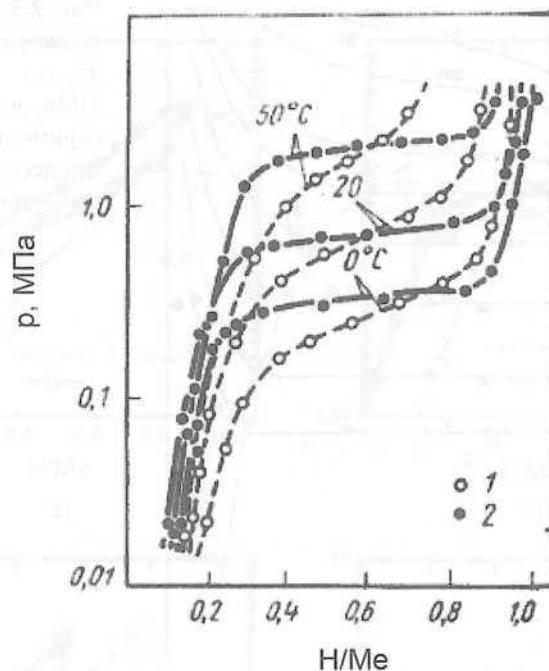


Рис. 2.3.1.10. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{TiMn}_{1,5}$ в литом состоянии (1) и после отжига (2). Десорбция при температурах 0, 20 и 50 °C [4, с. 254]

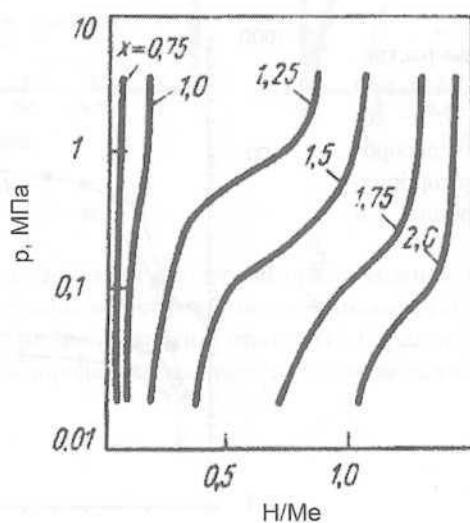


Рис. 2.3.1.11. Изотермы растворимости водорода в TiMn_x . Десорбция при температуре 20 °C [4, с. 254]

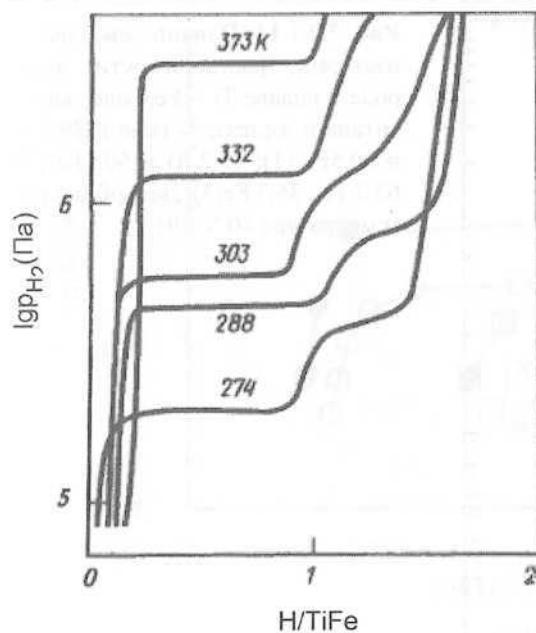


Рис. 2.3.1.12. Изотермы растворимости водорода в сплаве TiFe. Десорбция при температурах 274–373 К [1, с. 117]

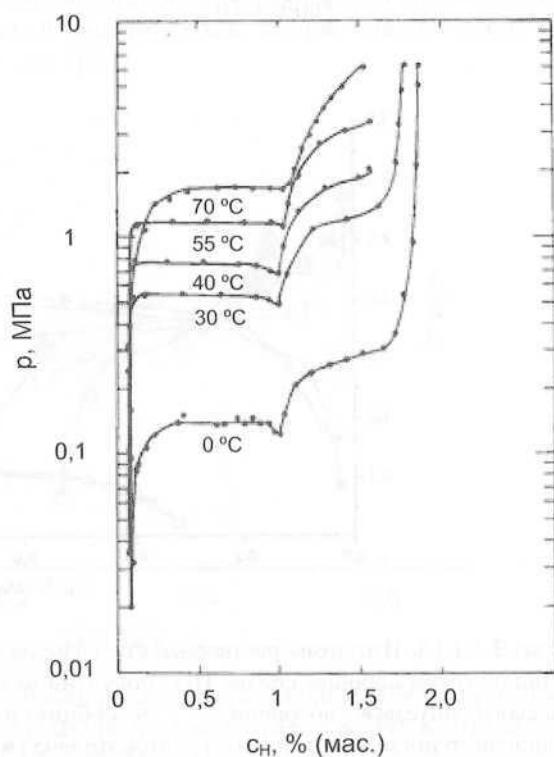


Рис. 2.3.1.13. Изотермы растворимости водорода в сплаве TiFe [8]

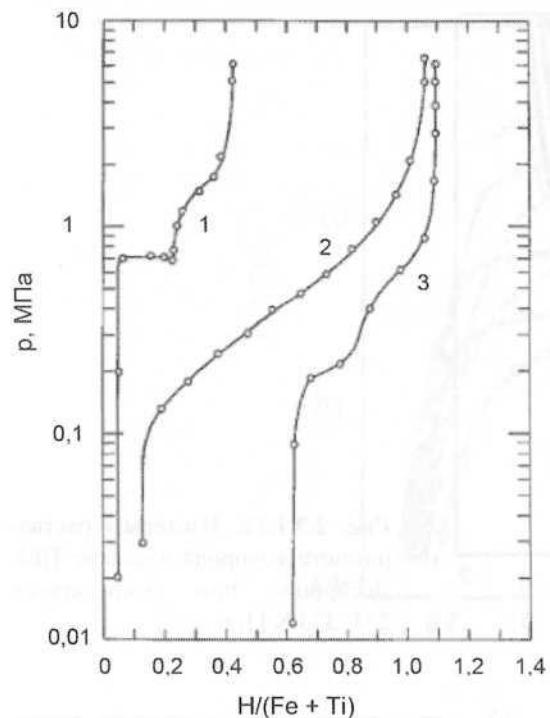


Рис. 2.3.1.14. Влияние состава на изотермы растворимости водорода в сплаве Ti – Fe. Содержание титана и железа, % (мас.): 39,5 Ti и 60,5Fe (1); 49,2 Ti и 50,5Fe (2); 63,2 Ti и 36,7 Fe(3). Десорбция при температуре 40 °C [9]

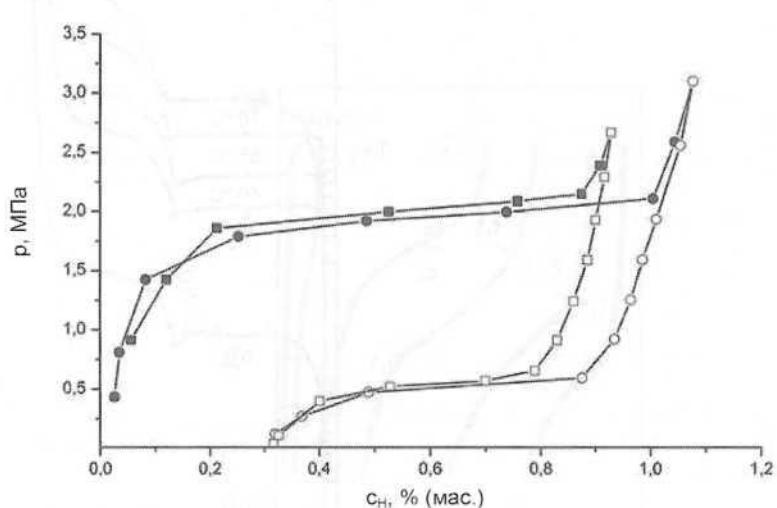


Рис. 2.3.1.15. Изотермы растворимости водорода при температуре 22 °C в нанокристаллическом порошке сплава TiFe, полученным методом твердофазного механохимического синтеза (● – абсорбция, ○ – десорбция) и в том же порошке после нанесения защитного покрытия из политетрафторэтилена (■ – абсорбция, □ – десорбция) [11]

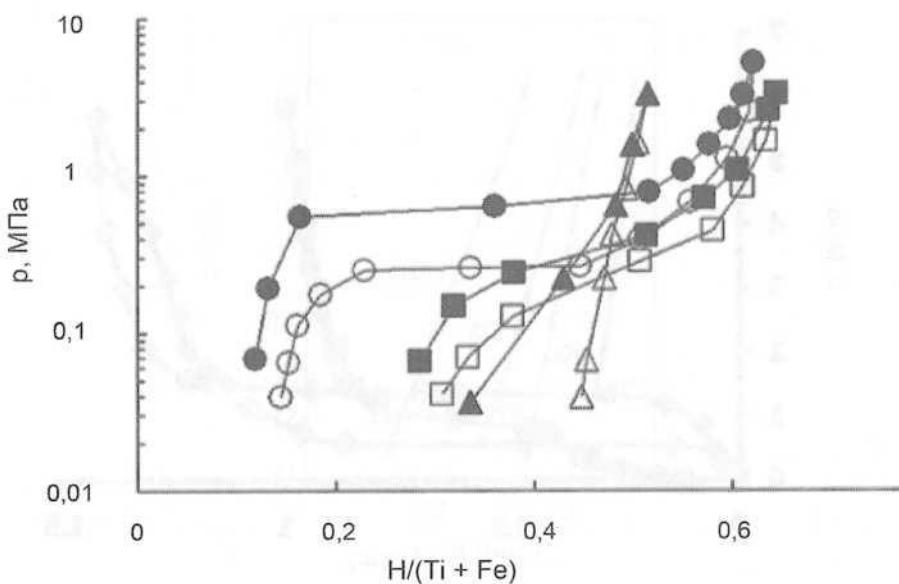


Рис. 2.3.1.16. Изотермы растворимости водорода в интерметаллиде TiFe. Сорбция и десорбции при температуре 295 К. Образцы получены механическим сплавлением в течение 5 ч с последующим отжигом при температурах, К: 673 (\blacktriangle – абс., Δ – дес.); 773 (\blacksquare – абс., \square – дес.) и 873 (\bullet – абс., \circ – дес.) [11]

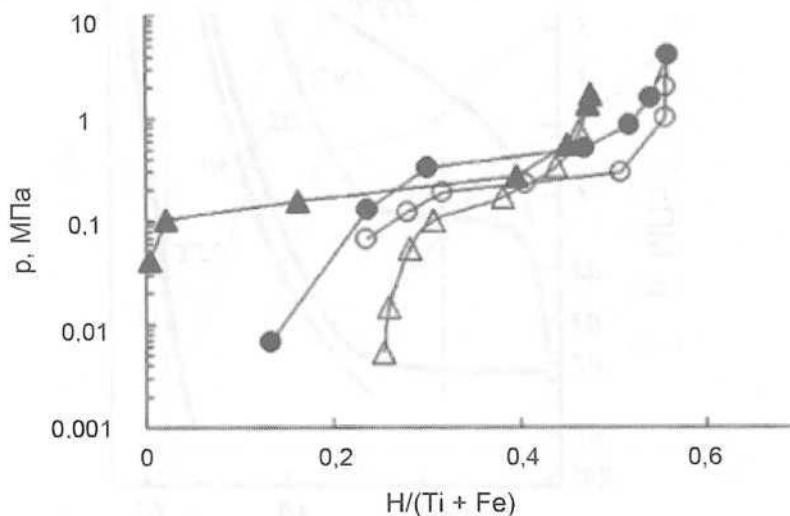


Рис. 2.3.1.17. Изотермы растворимости водорода в интерметаллиде TiFe, полученном механическим сплавлением. Сорбция и десорбция при температуре 295 К. Время обработки: 10 ч (\bullet – абс., \circ – дес.); 40 ч (\blacktriangle – абс., Δ – дес.) [11]

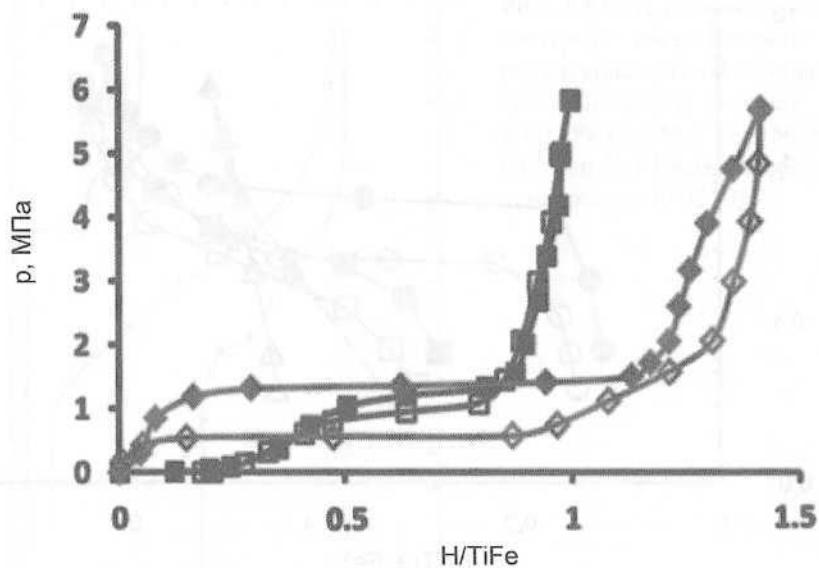


Рис. 2.3.1.18. Изотермы растворимости водорода в интерметаллиде TiFe: \blacklozenge , \lozenge – литой сплав HY-STOR 101; \blacksquare , \square – нанокристаллический материал, полученный методом механического сплавления. Сорбция ((\blacklozenge , \blacksquare)) и десорбция (\lozenge , \square) при температуре 308 К [12]

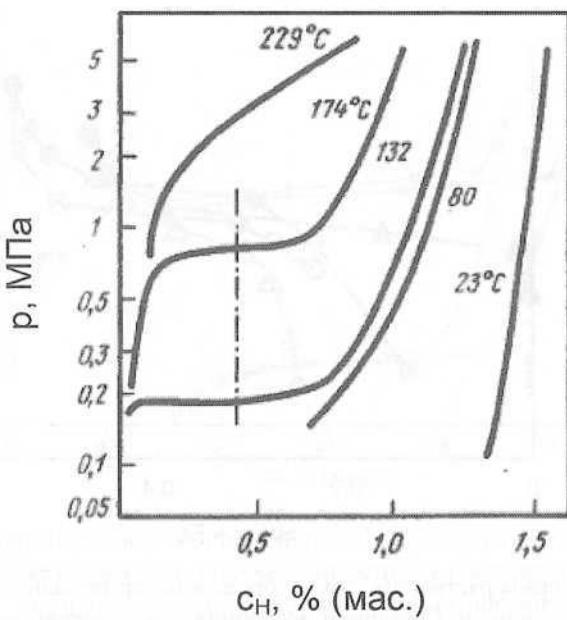


Рис. 2.3.1.19. Изотермы растворимости водорода в сплаве TiCo [4, с. 239]

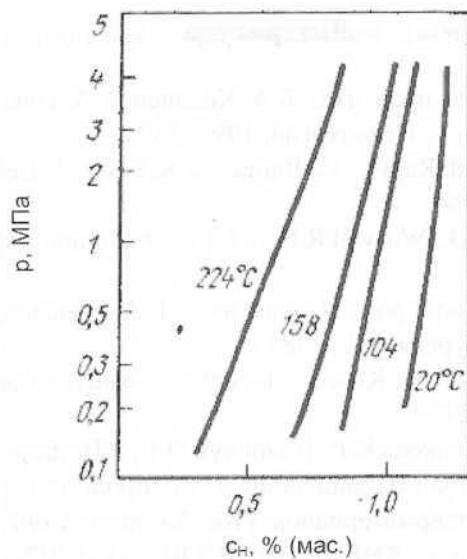


Рис. 2.3.1.20. Изотермы растворимости водорода в сплаве TiNi [4, с. 259]

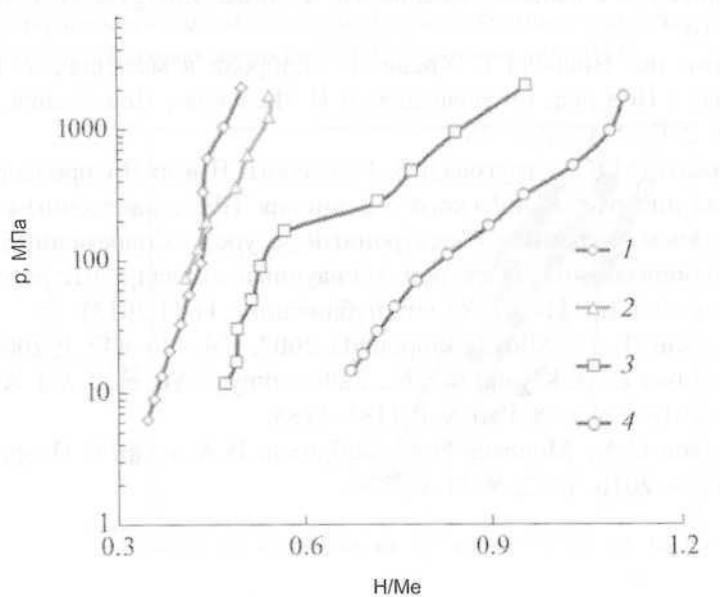


Рис. 2.3.1.21. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{0,34}Mo_{0,66}$ (1, 2) и $Ti_{0,40}Mo_{0,60}$ (3, 4). Десорбция при температурах 20 (1, 3); -20 (2) и -35 °C (4) [13]

Литература

1. Гидридные системы : Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
2. Rajalakshmi N., VaradaRaju U.V., RamaRao K.V.S. // J. Less-CommonMetals. 1987. Vol 128. P. 57–64.
3. Rudman P.S., Reilly J.J., Wiswall R.H. // J. Less-Common Metals. 1978. Vol. 58, № 2. P. 231–240.
4. Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
5. Semboshi S., Masahashi N., Konno T.J. et al. // J. Alloys Compounds. 2004. Vol. 379, № 1–2. P. 290–297.
6. Маринин В.С., Умеренкова К.Р., Воловчук О.В. // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials = Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: Proc. XI Intern. Conf. ICHMS'2009 / ed. by D.V Schur. et al. Kiev : AHEU. 2009. P. 230–231.
7. Клямкин С.Н. Неравновесные состояния и гистерезис сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах : Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 2014. 246 с.
8. Reilly J.J., Wiswall R.H // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13. № 1. P. 218– 222. Цит. по : Töpler J., Bernauer O., Buchner H.// J. Mater. Energy Syst. 1980. Vol. 2, № 2. P. 3–10.
9. Ibid. Цит. по: Висволл Р. Хранение водорода в металлах. // Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фёлькля ; Пер. с англ. М. : Мир, 1981. Т. 2. Гл. 5. С . 241–289.
10. Задорожный М.Ю., Стругова Д.В., Геодакян К.В. и др. Водородсорбционные свойства интерметаллического соединения TiFe с нанесенным защитным полимерным покрытием [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования : Электронный научный журнал. URL: <http://www.science-education.ru/111-10727> (дата публикации: 11.11.2013).
11. Abe M., Kuji T. // J. Alloys Compounds. 2007. Vol. 446–447. P. 200–203.
12. Berdonosova E.A., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy V.Yu. et al. // J. Alloys Compounds. 2016. Vol. 688. Part A. P. 1181–1185.
13. Лушников С.А., Мовлаев Э.А., Бобриков И.А. и др. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 11. С. 1–6.

2.3.2. Системы водорода с трехкомпонентными сплавами титана

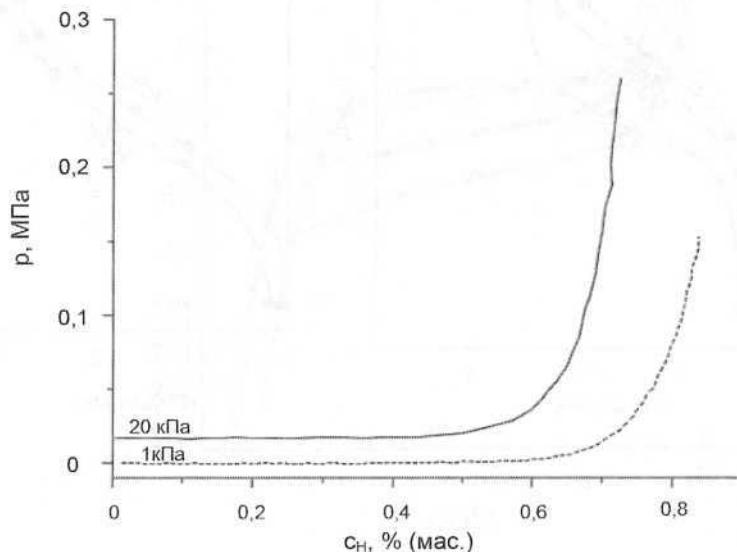


Рис. 2.3.2.1. Изотермы растворимости водорода в квазикристаллическом сплаве $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Ni}_{20}$, полученном методом литья с помощью вакуумного всасывания (ЛВВ) при температурах 160 (штриховая линия) и 170 °C (сплошная линия) [1]

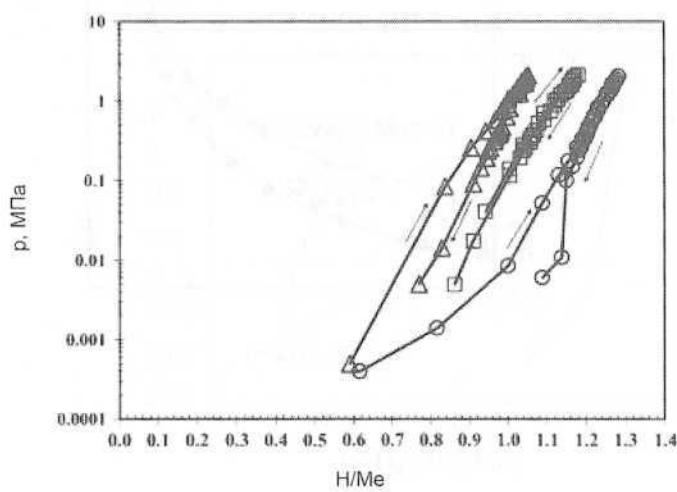


Рис. 2.3.2.2. Изотермы растворимости водорода в $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$, полученном механическим сплавлением с последующим отжигом. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах, К: \circ — 523, \square — 573, Δ — 623[2]

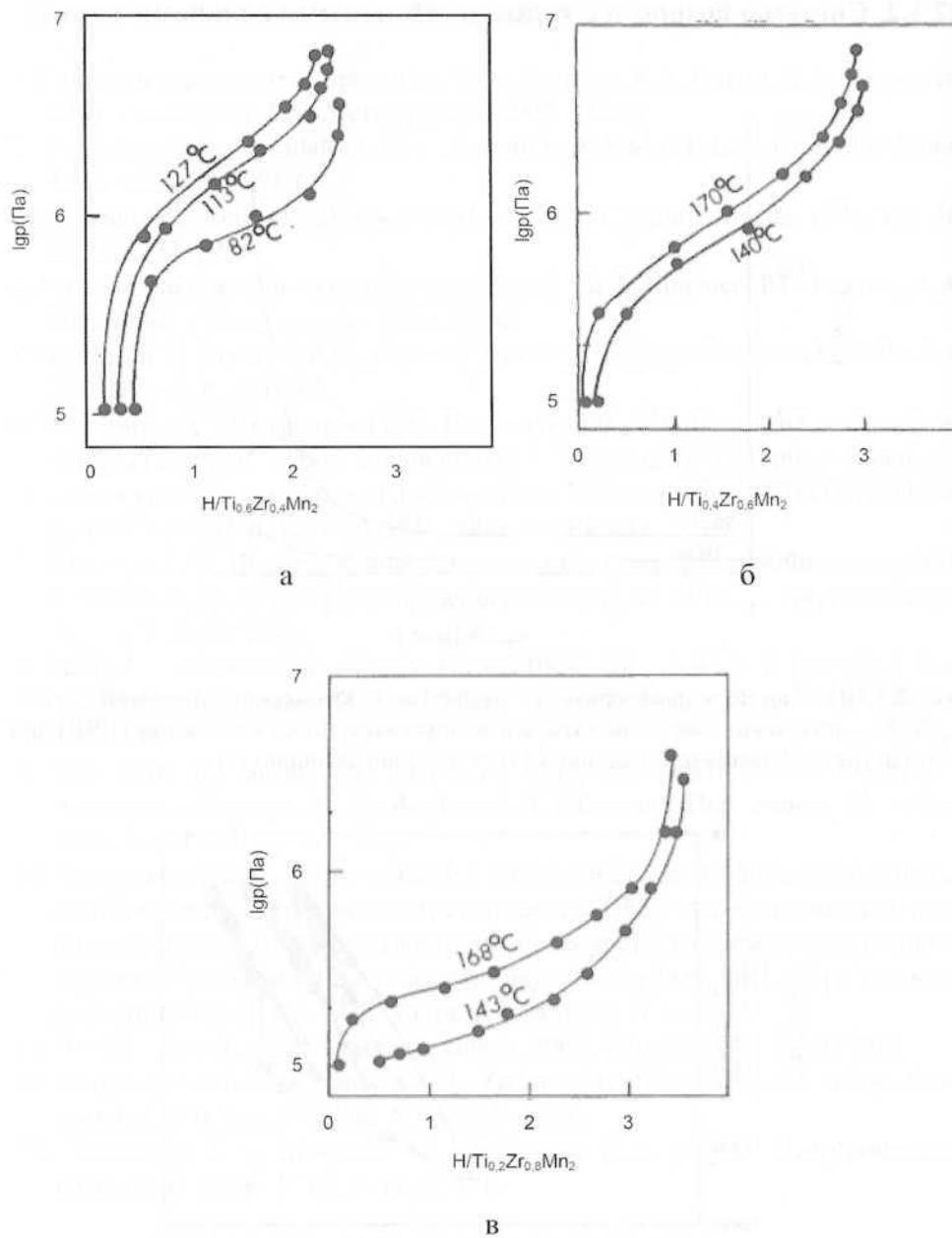


Рис. 2.3.2.3. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_2$ (десорбция): (а) – $\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Mn}_2$; (б) – $\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6}\text{Mn}_2$; (в) – $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{Mn}_2$ [3]

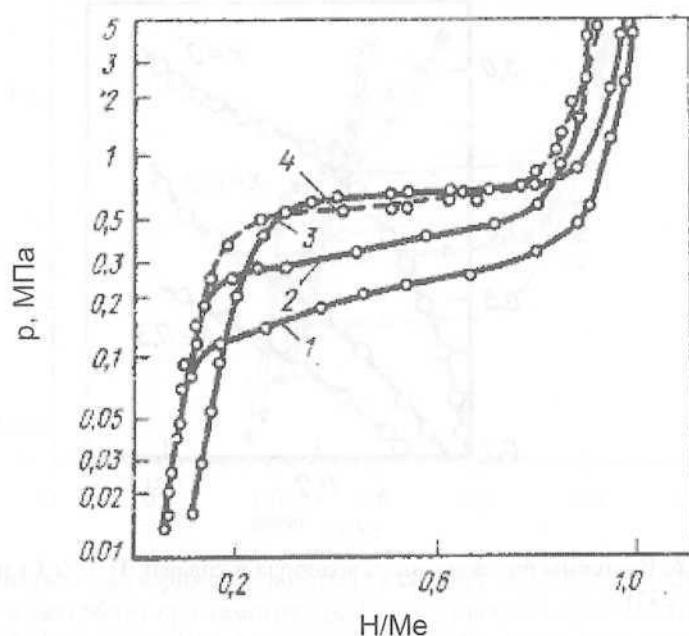


Рис. 2.3.2.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_y$: 1 — $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Mn}_{1,8}$; 2 — $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Mn}_{1,7}$; 3 — $\text{TiMn}_{1,5}$; 4 — $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{Mn}_{1,6}$. Десорбция при температуре 20°C [4], с. 254]

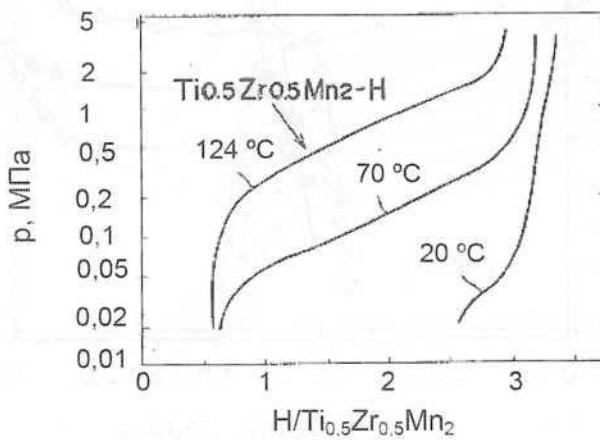


Рис. 2.3.2.5. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{Mn}_2$. Десорбция при температурах 20 , 70 и 124°C [5]

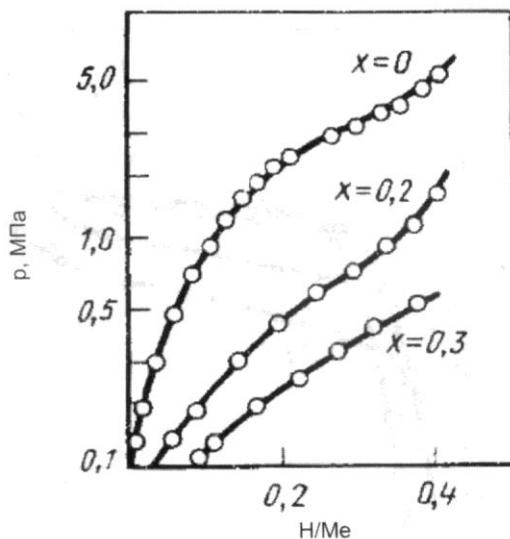


Рис. 2.3.2.6. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{1-x}Zr_xCr_2$ при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4, с. 252]

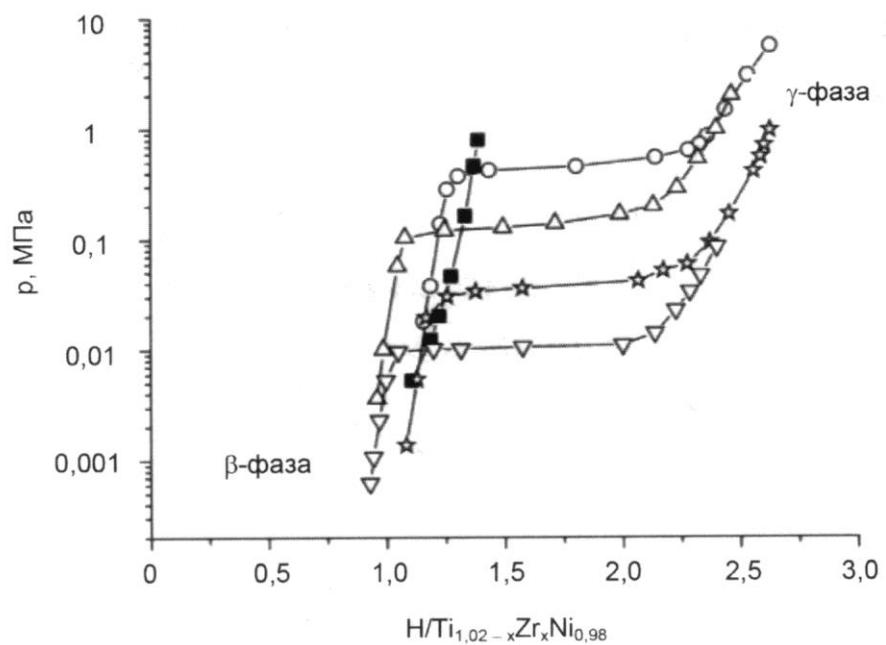


Рис. 2.3.2.7. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{1,02-x}Zr_xNi_{0,98}$. При значениях x : ■ – 0; ○ – 0,121; Δ – 0,24; ⋆ – 0,36; ▽ – 0,48. Десорбция при температуре 373 K [6]

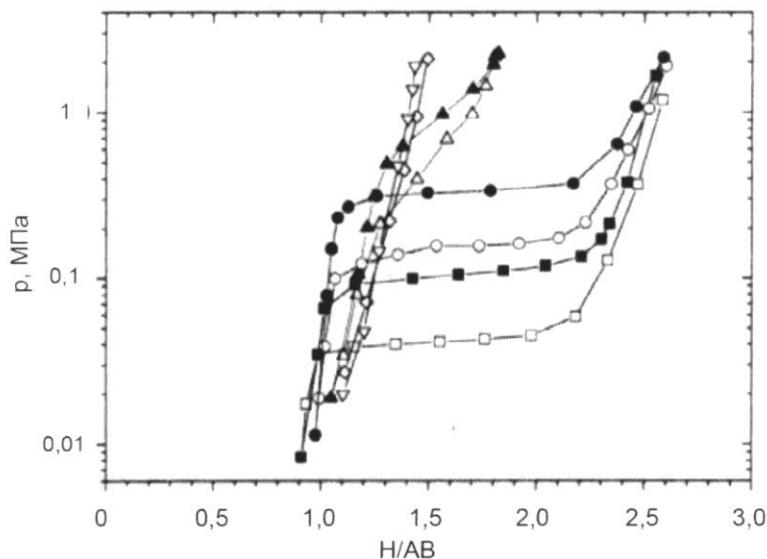


Рис. 2.3.2.8. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{50-x}Zr_xNi_{50}$ (в литом состоянии). Сорбция и десорбция при температуре 130 °C. Значения x : 0 – ∇ (дес.); 6 – \diamond (дес.); 12 – \blacktriangle (абс.) и Δ (дес.); 18 – \bullet (абс.) и \circ (дес.); 24 – \blacksquare (абс.) и \square (дес.) [7]

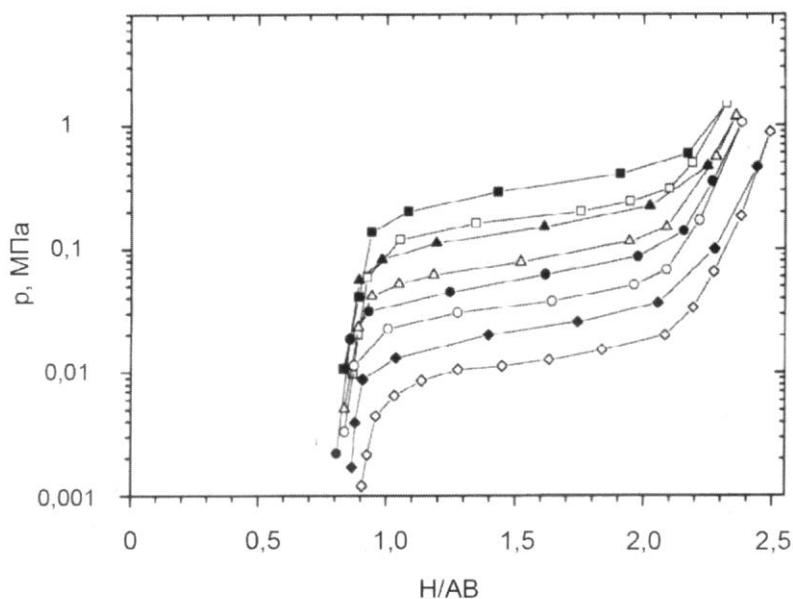


Рис. 2.3.2.9. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Ti_{32}Zr_{18}Ni_{50}C$ с мартенситной структурой. Сорбция и десорбция при температурах, °C: 70 – \blacklozenge (абс.) и \diamond (дес.); 90 – \bullet (абс.) и \circ (дес.); 110 – \blacktriangle (абс.) и Δ (дес.); 130 – \blacksquare (абс.) и \square (дес.) [7]

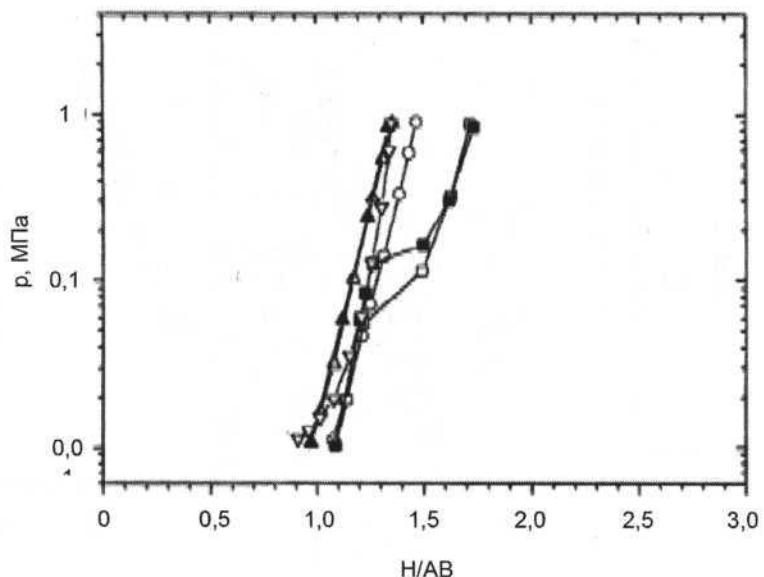


Рис. 2.3.2.10. Изотермы растворимости водорода в быстрозакаленных сплавах $Ti_{50-x}Zr_xNi_{50}$. Сорбция и десорбция при температуре $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Значения x : 0 – ∇ (дес.); 12 – \blacktriangle (абс.) и Δ (дес.); 18 – \circ (дес.); 24 – \blacksquare (абс.) и \square (дес.) [7]

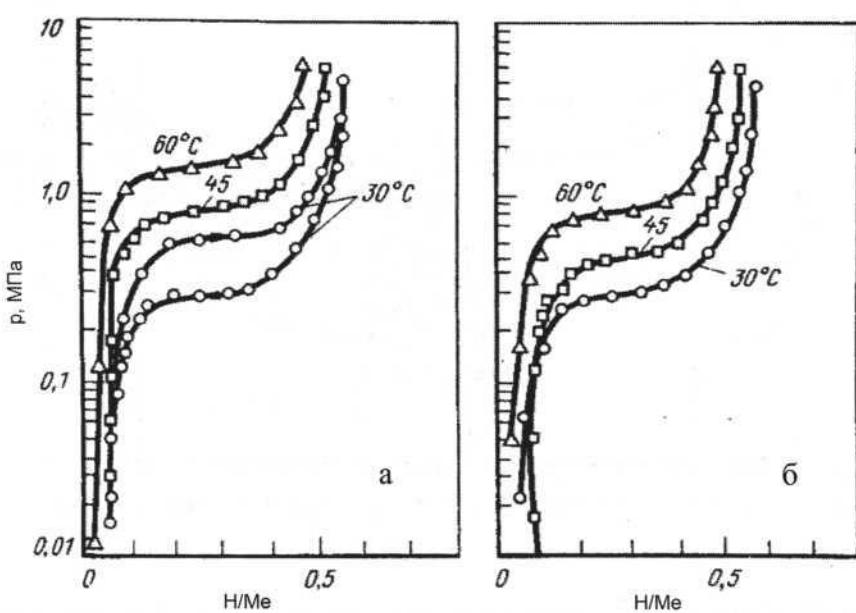


Рис. 2.3.2.11. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Ti_{0,9}Zr_{0,1}Fe$. Сорбция (а) и десорбция (б) при температурах 30, 45 и $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4, с. 242]

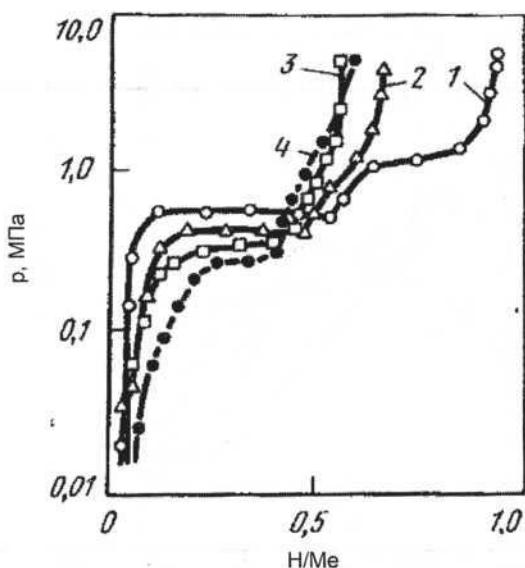


Рис. 2.3.2.12. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{1-x}Zr_xFe$: 1 – $TiFe$; 2 – $Ti_{0,99}Zr_{0,01}Fe$; 3 – $Ti_{0,9}Zr_{0,1}Fe$; 4 – $Ti_{0,8}Zr_{0,2}Fe$. Десорбция при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4, с. 241]

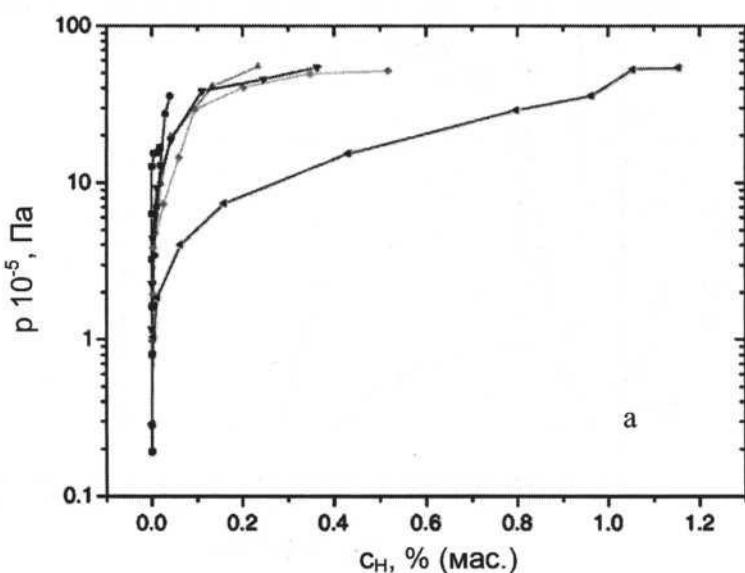


Рис. 2.3.2.13. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti-1Nb-10Cr$ (а), $Ti-3Nb-10Cr$ (б) и $Ti-5Nb-10Cr$ (в). Температура, К: ■ – 293, ● – 323, ▲ – 373, ▼ – 423, ◇ – 473, ◀ – 523 [8]

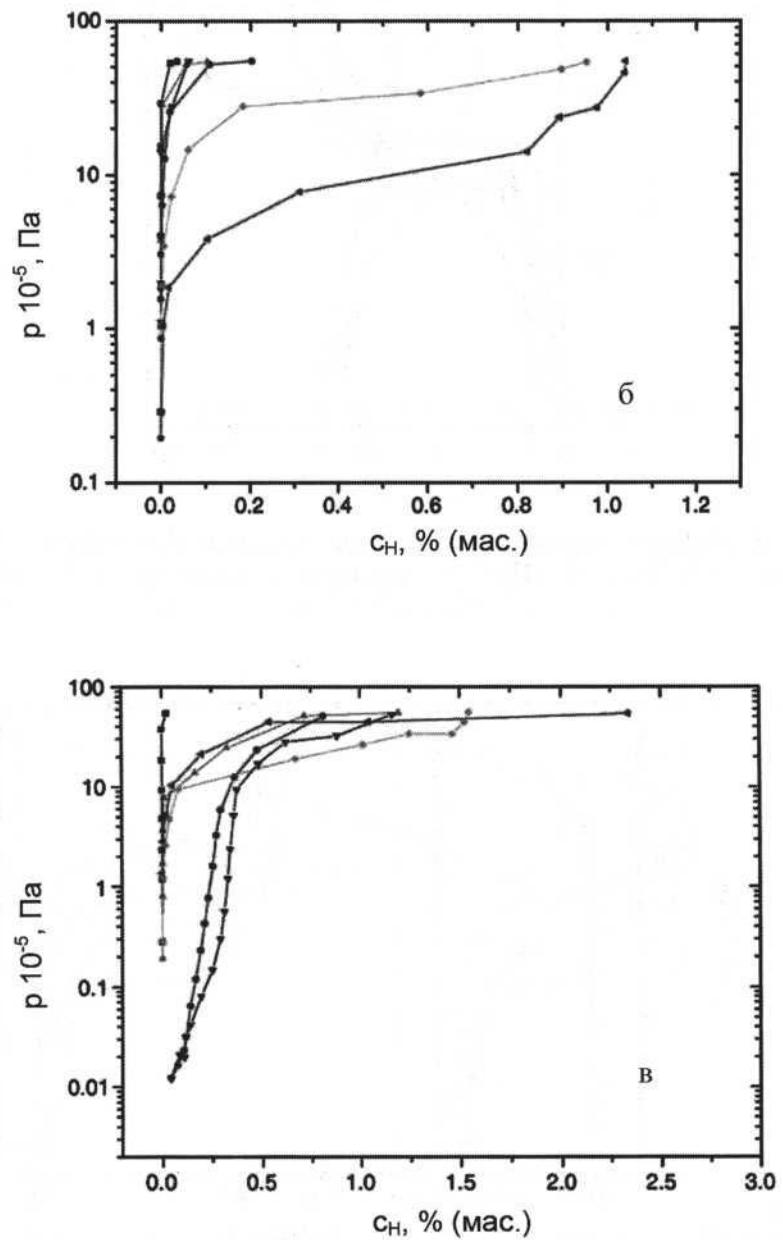


Рис. 2.3.2.13 (продолжение)

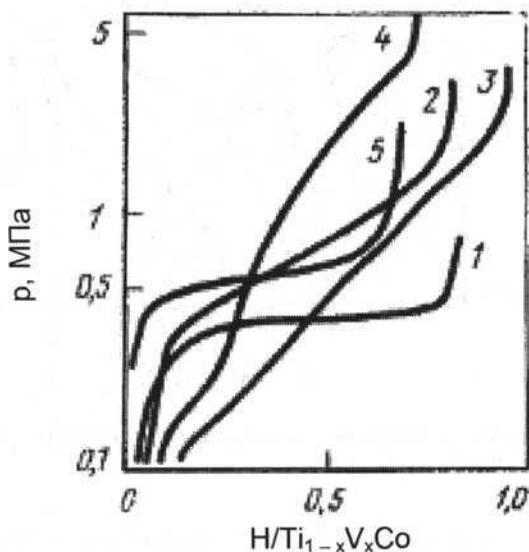


Рис. 2.3.2.14. Изотермы растворимости водорода в $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{Co}$. Десорбция при температурах 180 °C (1–4) и 172 °C (5). Составы сплавов: 1 – $\text{Ti}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{Co}$; 2 – $\text{Ti}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{Co}$; 3 – $\text{Ti}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{Co}$; 4 – $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{Co}$; 5 – TiCo [4, с. 239]

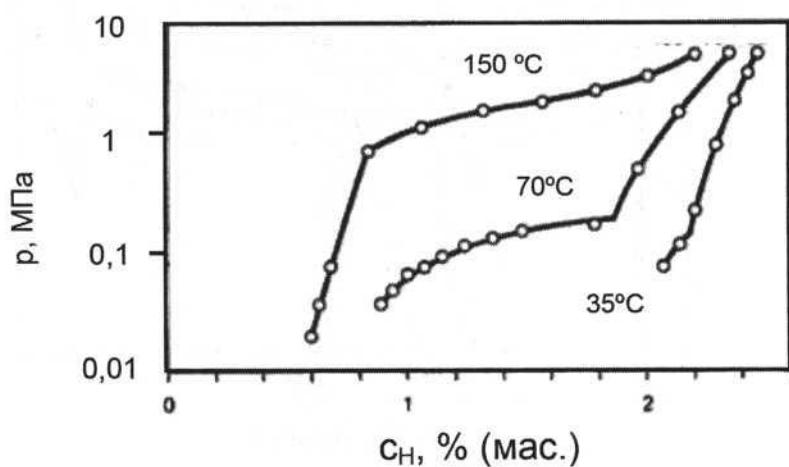


Рис. 2.3.2.15. Изотермы растворимости водорода в сплаве TiVMn [9]

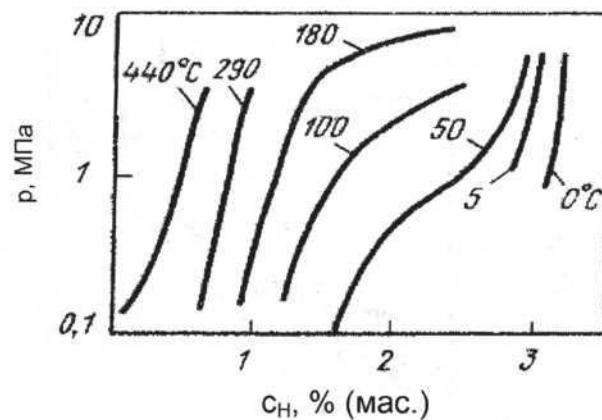


Рис. 2.3.2.16. Изотермы растворимости водорода в сплаве $TiV_{1.5}Fe_{0.4}Mn_{0.1}$. Десорбция при температурах 0–440 °C [4, с. 259]

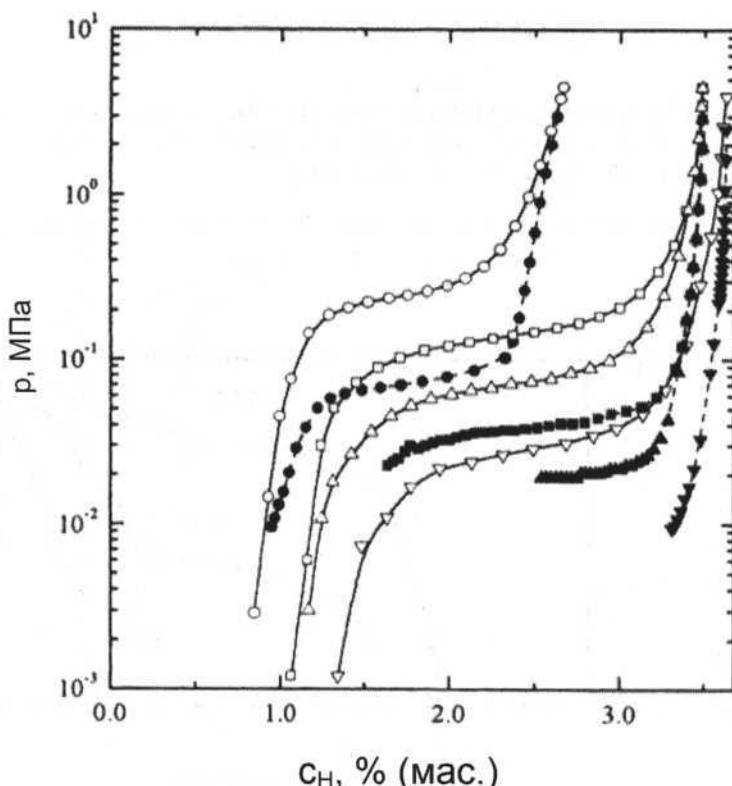


Рис. 2.3.2.17. Изотермы растворимости водорода в сплавах $TiCr_{1.8-x}V_x$. Сорбция и десорбция при температуре 293 К. Значения x : 0,2 (○ — абс., ● — дес.); 0,3 (□ — абс., ■ — дес.); 0,4 (Δ — абс., ▲ — дес.); 0,5 (▽ — абс., ▼ — дес.) [10]

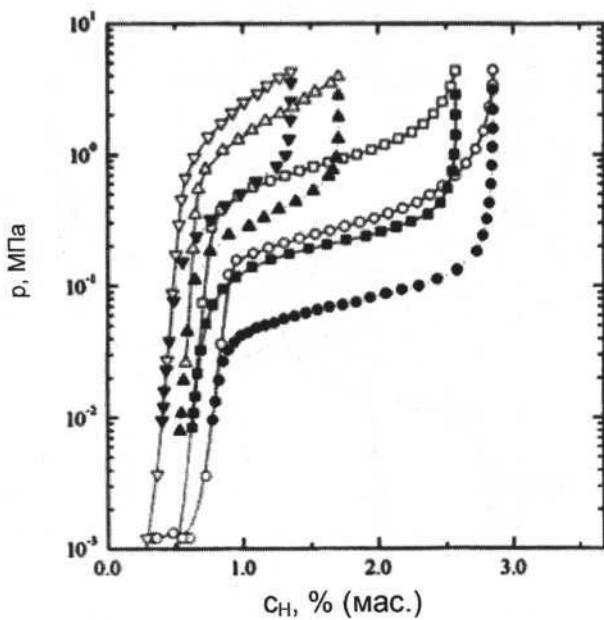


Рис. 2.3.2.18. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{Mo}_x$. Сорбция и десорбция при температуре 233 К. Значения x : 0,2(○ – абс., ● – дес.); 0,3(□ – абс., ■ – дес.); 0,4(Δ – абс., ▲ – дес.); 0,5(▽ – абс., ▼ – дес.) [10]

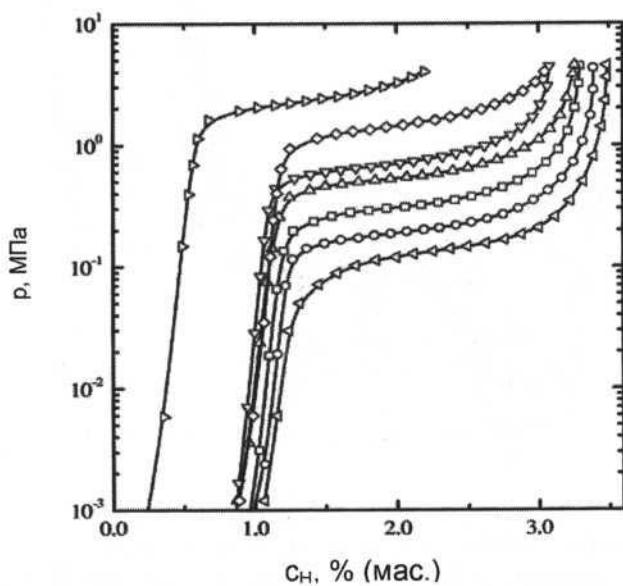


Рис. 2.3.2.19. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{TiCr}_{1.5}\text{V}_{0.3-y}\text{Mo}_y$. Сорбция при температуре 293 К. Значения y : ◇ – 0; ○ – 0,05; □ – 0,1; Δ – 0,15; ▽ – 0,2; ◇ – 0,25; △ – 0,3 [10]

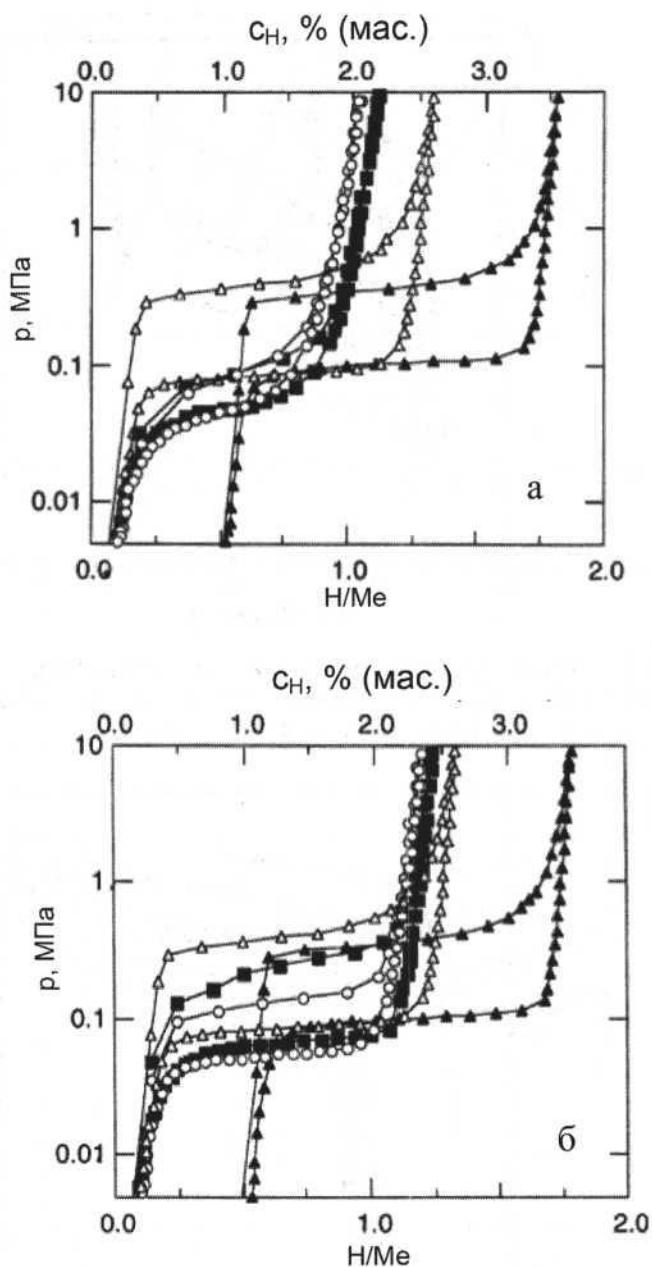


Рис. 2.3.2.20. Изотермы растворимости водорода в сплаве 40Ti–Cr–2,5Mo. Сорбция и десорбция при температуре 313 К в ускоренных циклах типа А (а) и В (б). Время насыщения – 30 мин при давлении водорода 10 МПа. Время дегазации – 30 мин (тип А) и 1 мин (тип В). Остаточное давление водорода после дегазации <0,001 МПа (тип А) и <0,07 МПа (тип В). Номер цикла: ▲ – 1, Δ – 2, ■ – 100, ○ – 300 [11]

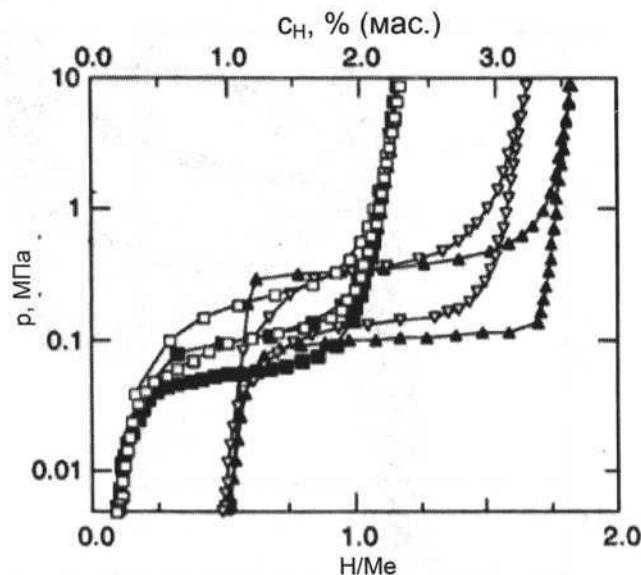


Рис. 2.3.2.21. Изотермы растворимости водорода в сплаве 40Ti–Cr–2,5Mo. Сорбция и десорбция при температуре 313 К. Номер цикла: ▲ – 1, ■ – 100, ▽ – 101 и □ – 150. Образцы были подвергнуты отжигу в вакууме при температуре 673 К в течение 2 ч после 100-го и перед 150-м циклом гидрирования–дегидрирования [11]

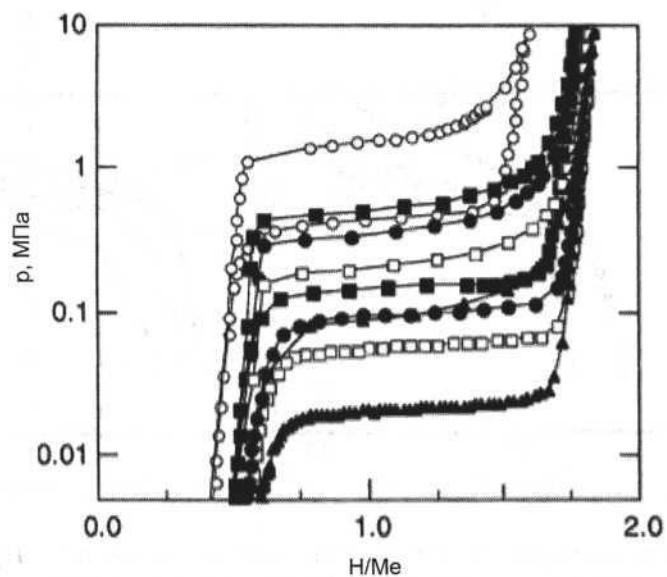


Рис. 2.3.2.22. Изотермы растворимости водорода в сплавах $x\text{Ti}-(60-x)\text{Cr}-2,5\text{Mo}$ при температуре 313 К. Величина x : ○ – 37; ■ – 39; ● – 40; □ – 41; ▲ – 43 [11]

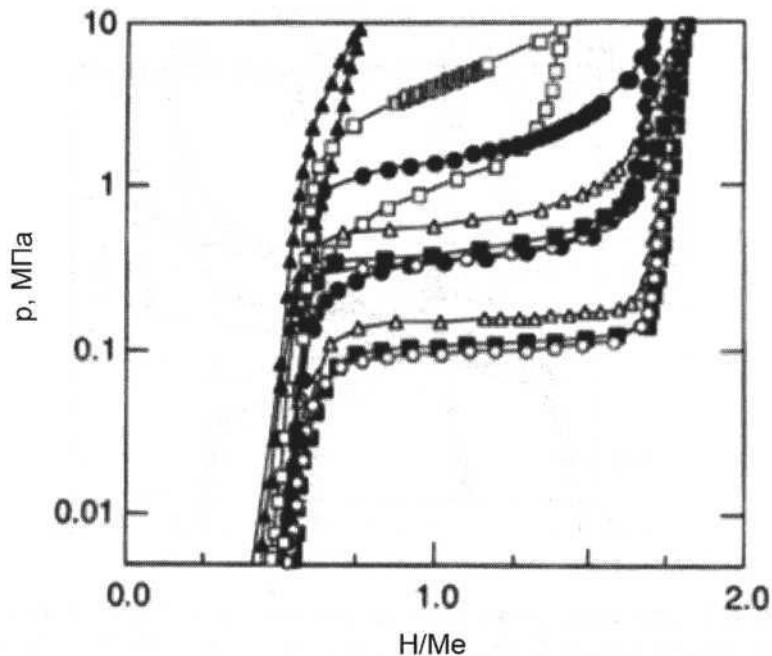


Рис. 2.3.2.23. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}-(60-x)\text{Cr}-x\text{Mo}$ при температуре 313 К. Величина x : $\circ - 2,5$; $\blacksquare - 5,0$; $\Delta - 10$; $\bullet - 20$; $\square - 30$; $\blacktriangle - 50$ [11]

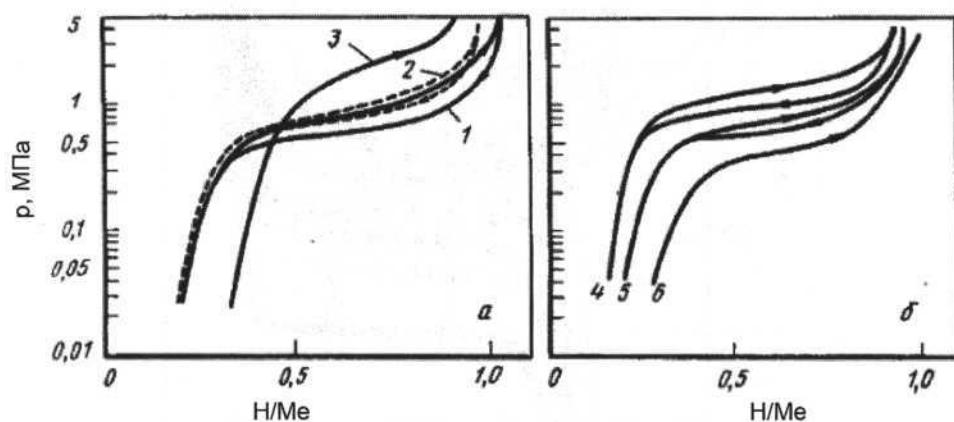


Рис. 2.3.2.24. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_x\text{Mn}_y$ (а) и $\text{Ti}_{1+x}\text{Cr}_{1.2}\text{Mn}_{y0.8}$ (б): 1 – $\text{Ti}_{1.2}\text{CrMn}$; 2 – $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$; 3 – $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}$; 4 – $\text{Ti}_{1.1}\text{Cr}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$; 5 – $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$; 6 – $\text{Ti}_{1.3}\text{Cr}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}$. Сорбция (→) и десорбция (←) водорода при температуре -10°C [4, с. 253]

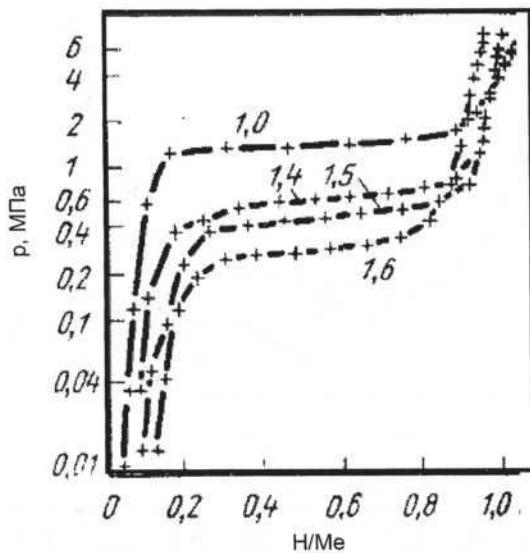


Рис. 2.3.2.25. Изотермы растворимости водорода в сплавах $TiCr_{2-x}Mn_x$ при $-20^{\circ}C$. Числа у кривых – значения x [4, с. 252]

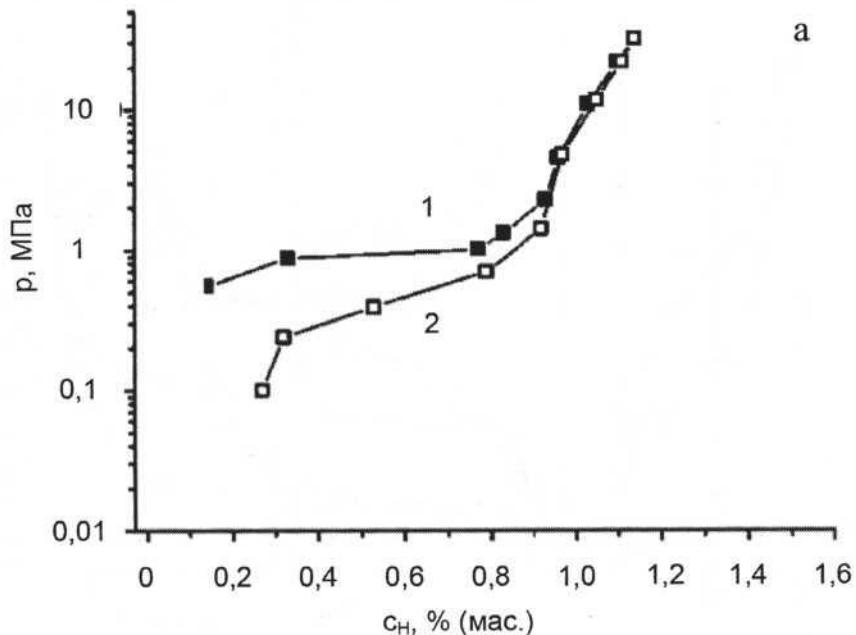


Рис. 2.3.2.26. Изотермы растворимости водорода в нанокристаллических порошках, полученных методом твердофазного механохимического синтеза: (а) – $Ti_{47}Fe_{47}Mn_6$, (б) – $Ti_{49}Fe_{49}Zr_2$. Сорбция (1) и десорбция (2) при температуре $22^{\circ}C$ [12]

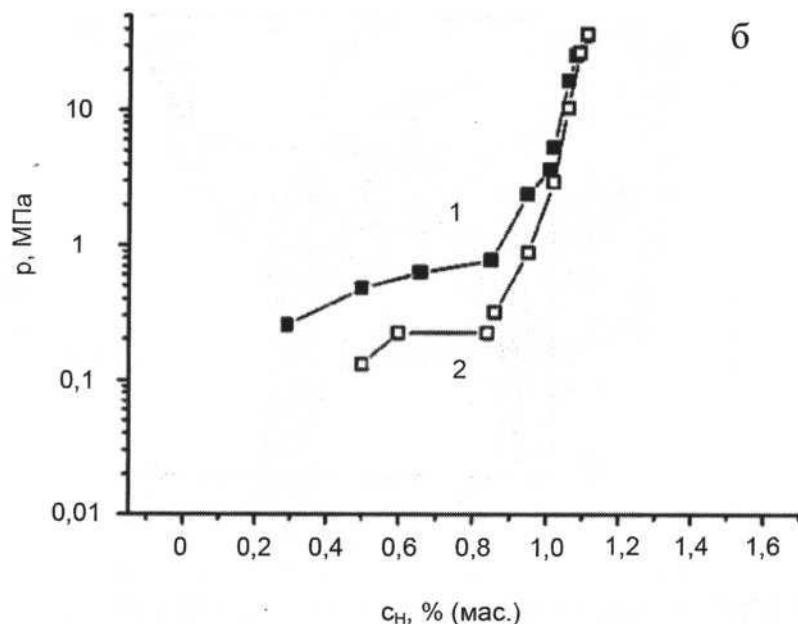
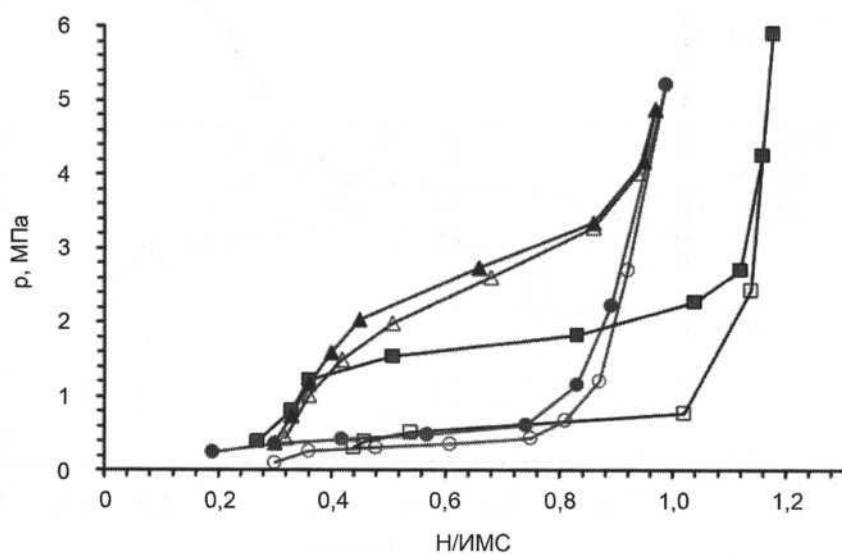


Рис. 2.3.2.26 (окончание)

Рис. 2.3.2.27. Изотермы растворимости водорода в механосплавах. Сорбция и десорбция при температуре 295 K: TiFe (■—абс., □—дес.), $(\text{TiFe})_{0.95}\text{Al}_{0.5}$ (▲—абс., Δ—дес.) и $(\text{TiFe})_{0.96}\text{Cr}_{0.4}$ (●—абс., ○—дес.) [13]

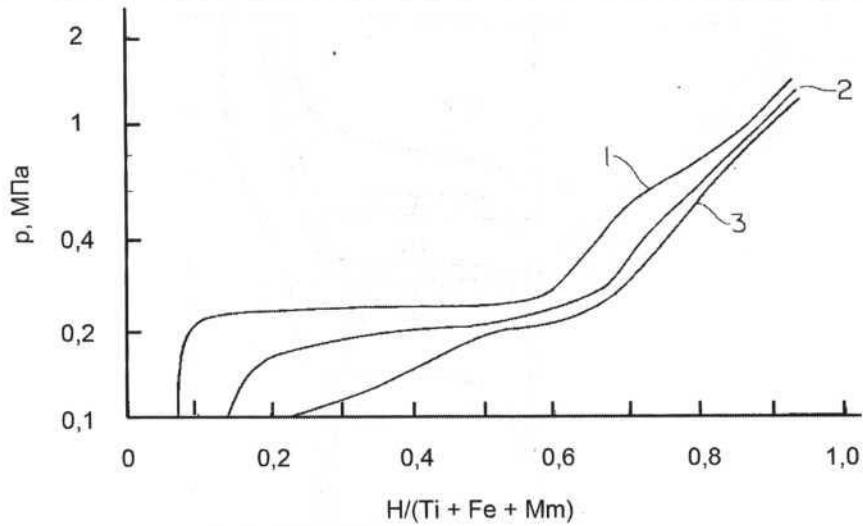


Рис. 2.3.2.28. Изотермы растворимости водорода в сплавах $TiFe_{1,0}Mm_{0,05} - H$ (1), $TiFe_{1,05}Mm_{0,05} - H$ (2) и $TiFe_{1,1}Mm_{0,05} - H$ (3). Десорбция при температуре 25°C [14]

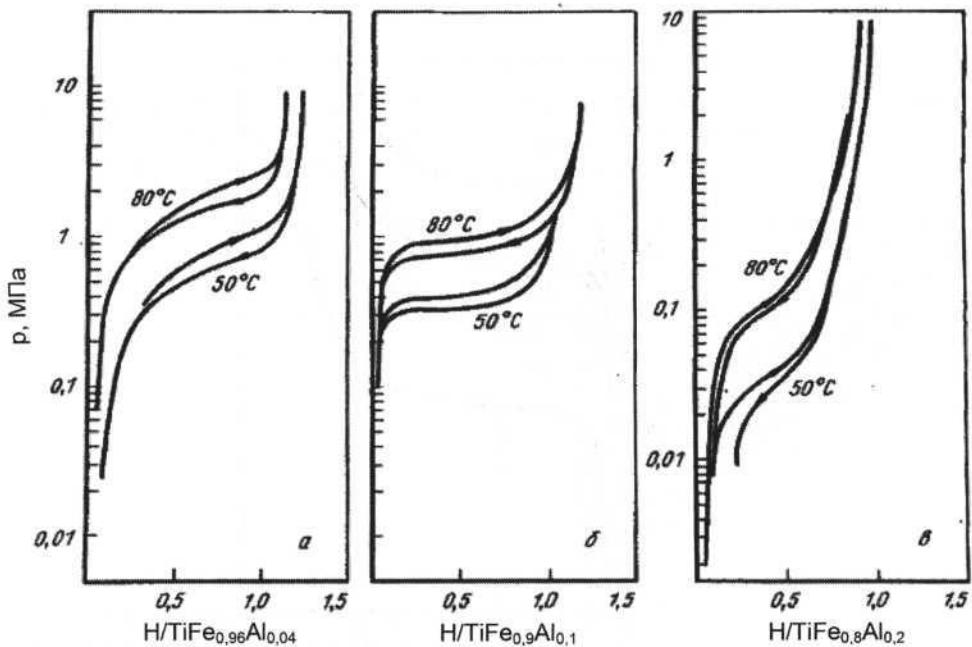


Рис. 2.3.2.29. Изотермы растворимости водорода в сплавах $TiFe_{0,96}Al_{0,04}$ (а); $TiFe_{0,9}Al_{0,1}$ (б) и $TiFe_{0,8}Al_{0,2}$ (в). Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 50 и 80°C [4, с. 242]

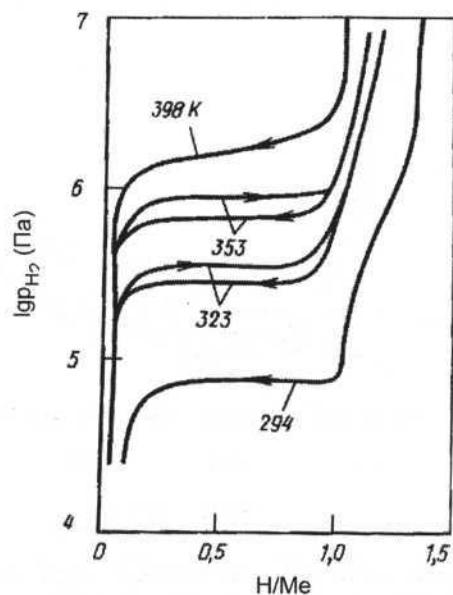


Рис. 2.3.2.30. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{TiFe}_{0.8}\text{Be}_{0.2}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 294–398 К [15, с.118]

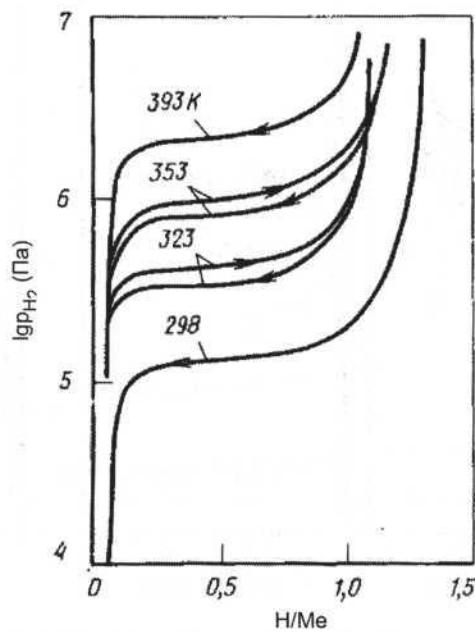


Рис. 2.3.2.31. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{TiFe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 298–393 К [15, с. 118]

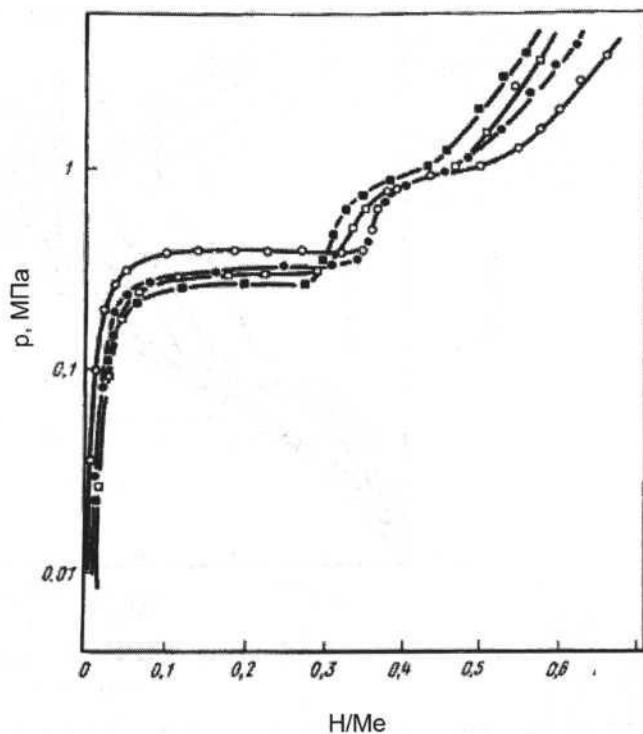


Рис. 2.3.2.32. Изотермы растворимости водорода при температуре 30 °С в сплавах $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Fe}$ с добавлением Fe_2O_3 в количестве 1 % (мас.). Значения x : \circ – 0,04; \bullet – 0,08; \square – 0,10; \blacksquare – 0,12 [4, с. 251]

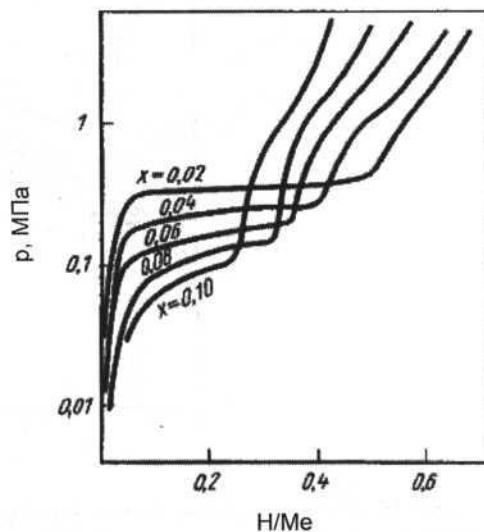


Рис. 2.3.2.33. Изотермы растворимости водорода при температуре 30 °С в сплавах $\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}$ с добавлением Fe_2O_3 в количестве 0,5 % (мас.) [4, с. 250]

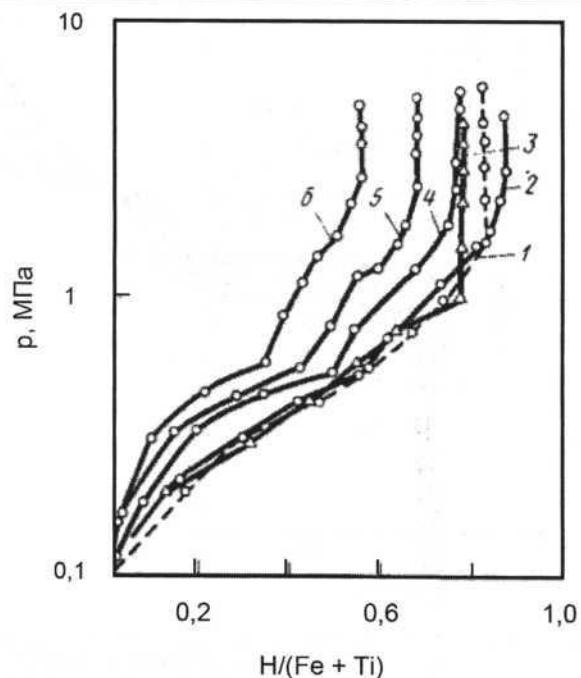


Рис. 2.3.2.34. Изотермы растворимости водорода в сплавах: 1 – $Ti_{1,13}Fe$; 2 – $Ti_{1,13}Fe + 1\%$ (мас.) $Ti_{10}Fe_7O_3$; 3 – $Ti_{1,13}Fe + 1,9\%$ (мас.) $Ti_{10}Fe_7O_3$; 4 – $Ti_{1,13}Fe + 8,8\%$ (мас.) $Ti_{10}Fe_7O_3$; 5 – $Ti_{1,13}Fe + 16\%$ (мас.) $Ti_{10}Fe_7O_3$; 6 – $Ti_{1,13}Fe + 28\%$ (мас.) $Ti_{10}Fe_7O_3$. Десорбция при температуре 40 °C [4, с. 250]

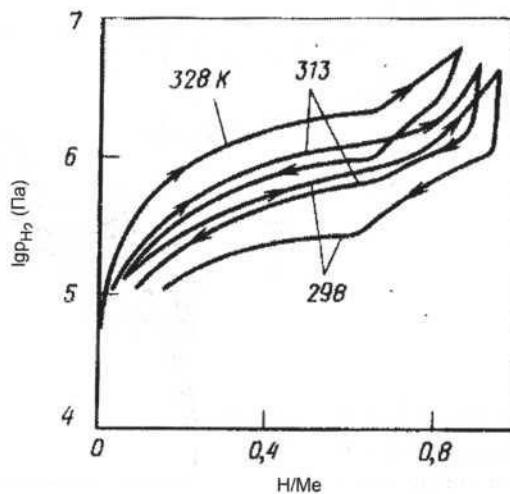


Рис. 2.3.2.35. Изотермы растворимости водорода в сплаве $TiFe_{0,9}Mn_{0,1}$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах 298, 313 и 328 K [15, с. 118]

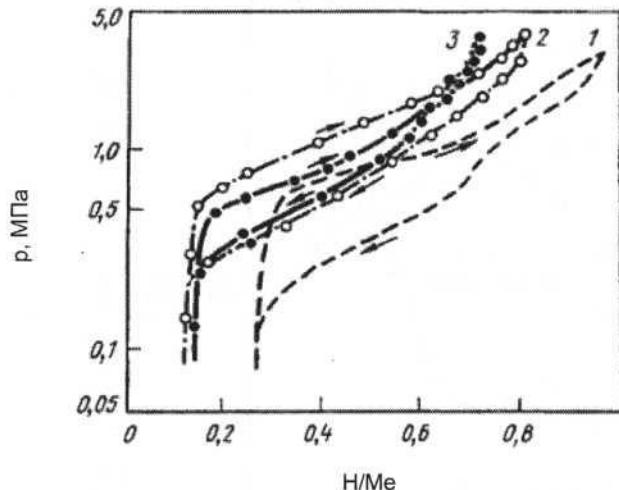
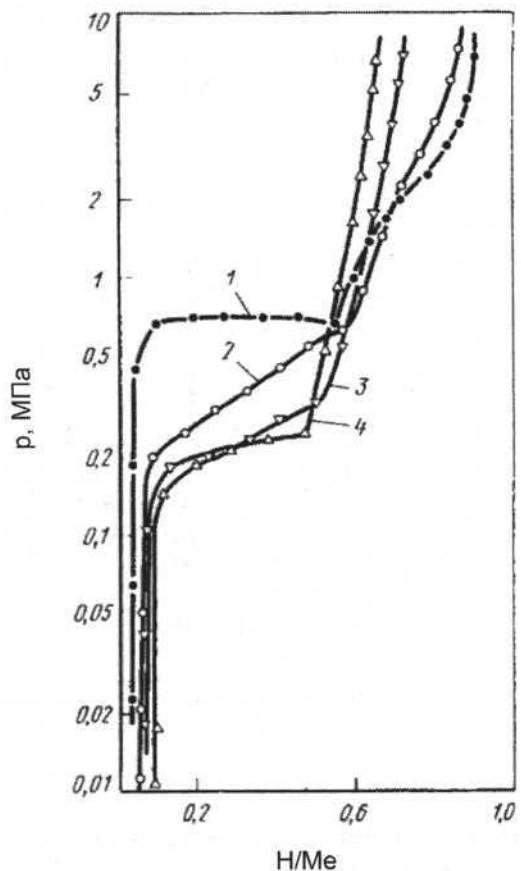


Рис. 2.3.2.36. Изотермы растворимости водорода в $\text{TiFe}_{0,90}\text{Ca}_{0,01}$ (1); $\text{TiFe}_{0,90}\text{Ca}_{0,008}\text{Mm}_{0,01}$ (2); $\text{TiFe}_{0,88}\text{Ca}_{0,01}$ (3). Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) [4, с. 248]

Рис. 2.3.2.37. Изотермы растворимости водорода в сплавах: 1 – $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$; 2 – $\text{Ti}_{51}\text{Fe}_{48}\text{Si}_1$; 3 – $\text{Ti}_{52}\text{Fe}_{45}\text{Si}_3$; 4 – $\text{Ti}_{52}\text{Fe}_{43}\text{Si}_5$. Десорбция при температуре 40°C [4, с. 247]



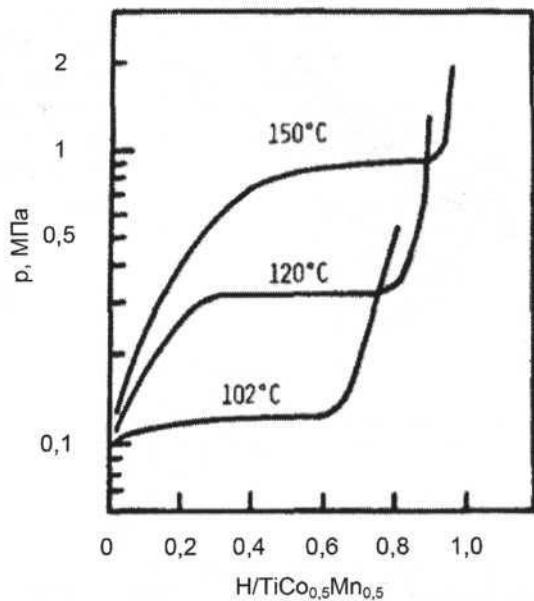


Рис. 2.3.2.38. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{TiCo}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}$. Десорбция при температурах 102, 120 и 150°C [16]

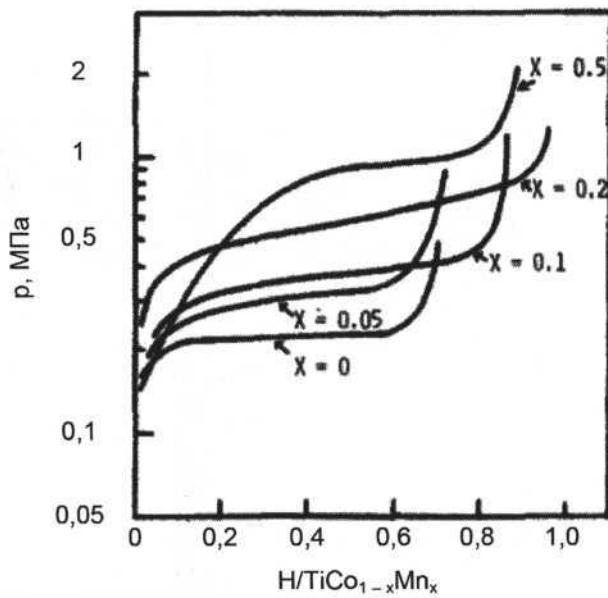


Рис. 2.3.2.39. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{TiCo}_{1-x}\text{Mn}_x$. Десорбция при температуре 150 °C [16]

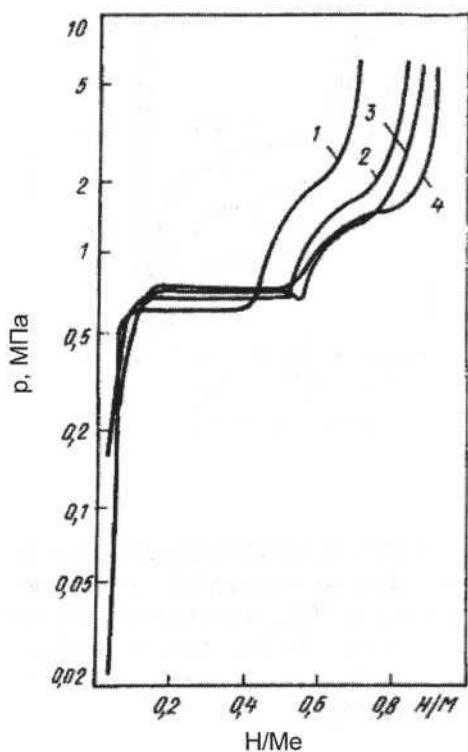


Рис. 2.3.2.40. Изотермы растворимости водорода в сплавах TiFeO_x с содержанием кислорода, % (мас.): 1 — 0,87; 2 — 0,30; 3 — 0,062; 4 — 0,010. Десорбция при температуре 40 °C [4, с. 247]

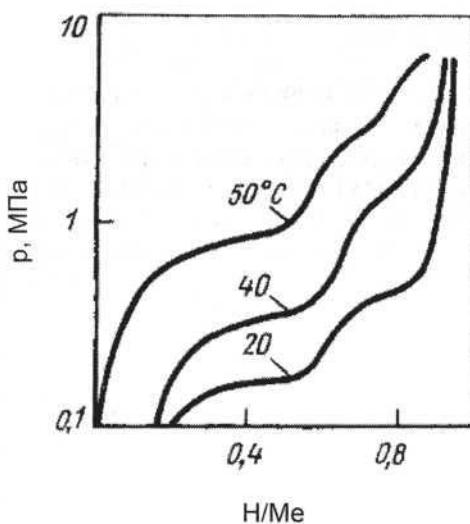


Рис. 2.3.2.41. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{TiFe}_{0,96}\text{Nb}_{0,04}$. Десорбция при температурах 20, 40 и 50 °C [4, с. 246]

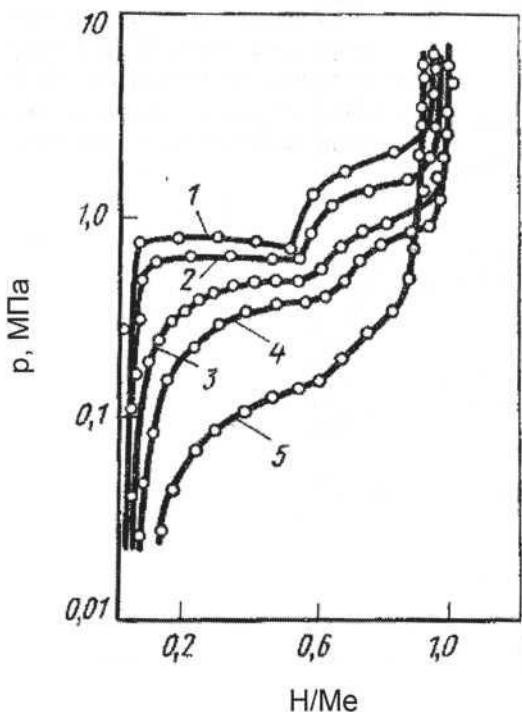
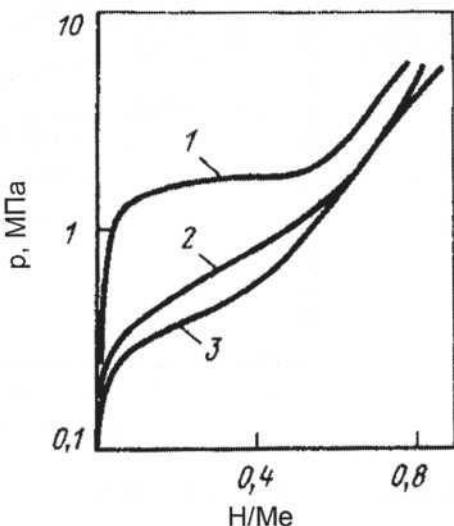


Рис. 2.3.2.42. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{TiFe}_{1-x}\text{Mn}_x$. Значения x : 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,15; 4 – 0,20; 5 – 0,30. Десорбция при температуре 40°C [4, с. 245]

Рис. 2.3.2.43. Изотермы растворимости водорода в сплавах TiFe (1); $\text{TiFe}_{0,96}\text{Nb}_{0,04}$ (2) и $\text{TiFe}_{0,9}\text{Nb}_{0,01}$ (3). Сорбция при температуре 40°C [4, с. 246]



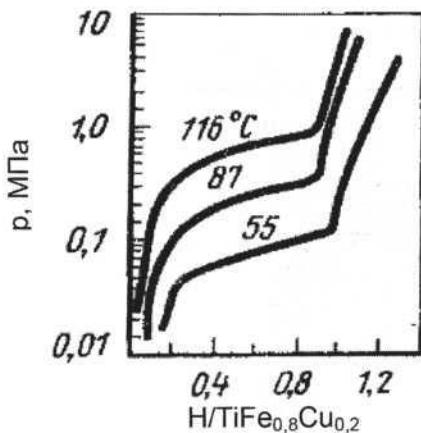


Рис. 2.3.2.44. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{TiFe}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}$. Десорбция при температурах 55, 87 и 116 °C [4, с. 245]

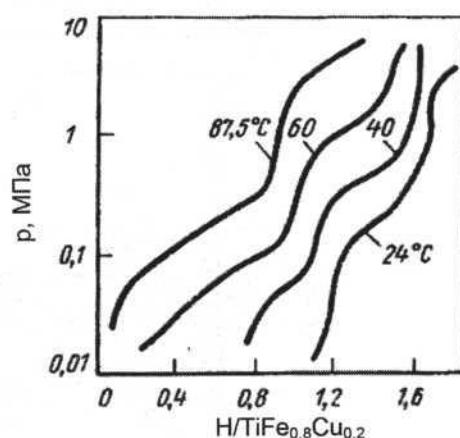


Рис. 2.3.2.45. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{TiFe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}$. Десорбция при температурах 24–87,5 °C [4, с. 245]

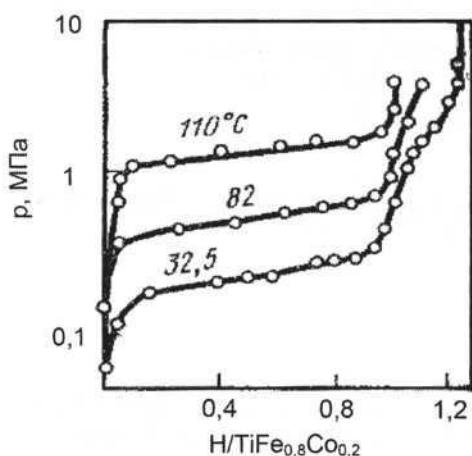


Рис. 2.3.2.46. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{TiFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}$. Десорбция при температурах 32,5, 82 и 110 °C [4, с. 244]

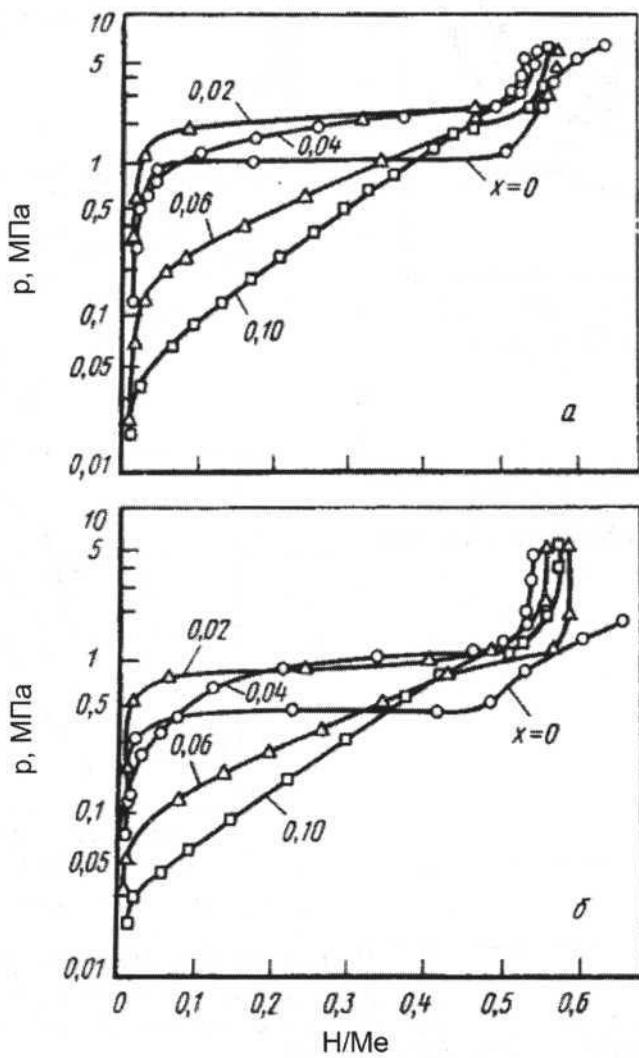


Рис. 2.3.2.47. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{TiFe}_{1-x}\text{Al}_{1-x}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температуре 30 °C [4, с. 243]

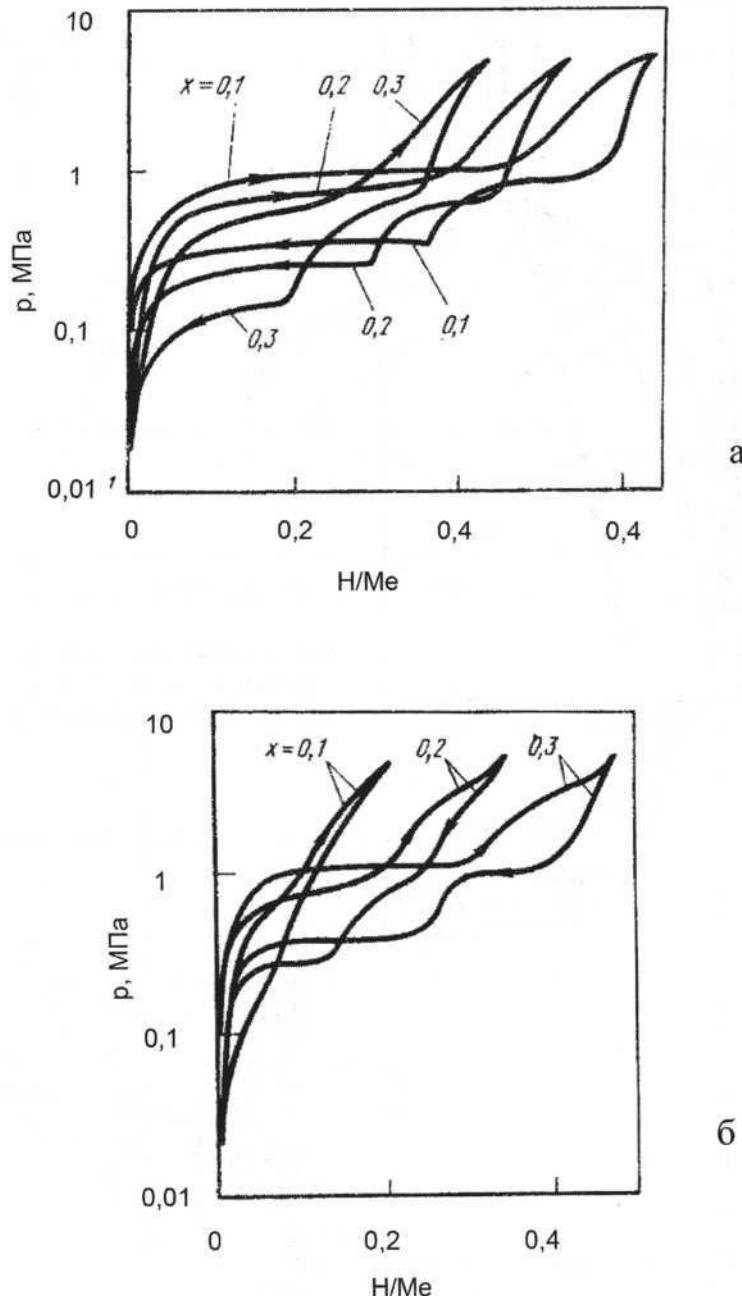


Рис. 2.3.2.48. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}_{1-x/2}\text{Fe}_{1-x/2}\text{Mn}_x$ (а) и $\text{Ti}_{1-x}\text{FeMn}_x$ (б). Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температуре 30 °C [4, с. 241]

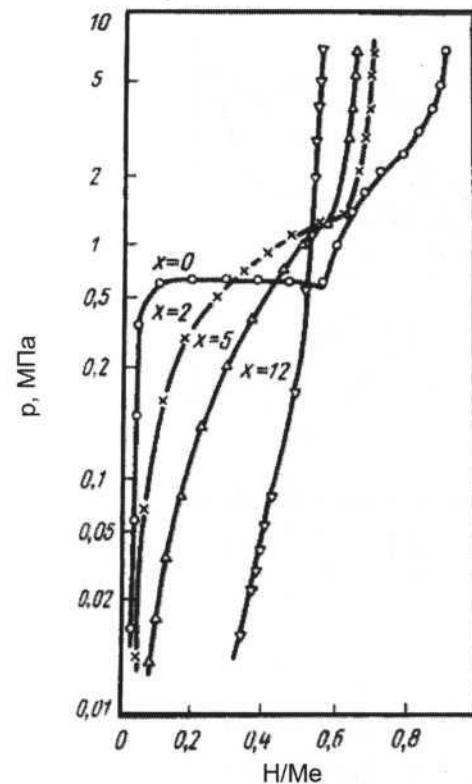


Рис. 2.3.2.49. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50-x}\text{Al}_x$. Десорбция при температуре 40°C [4, с. 243]

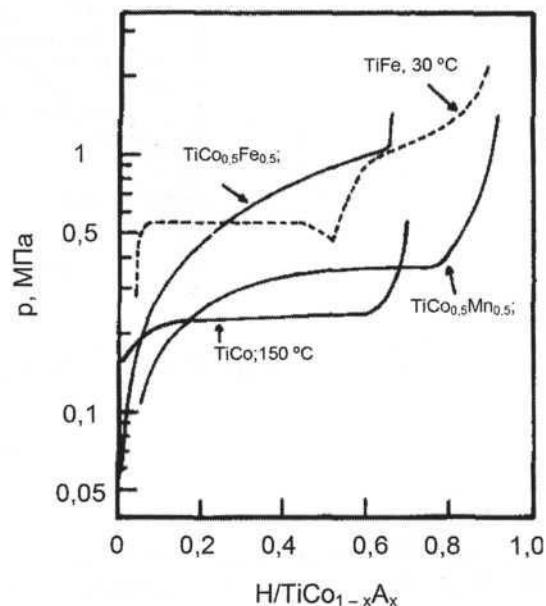


Рис. 2.3.2.50. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{TiCo}_{1-x}\text{A}_x$ [17]

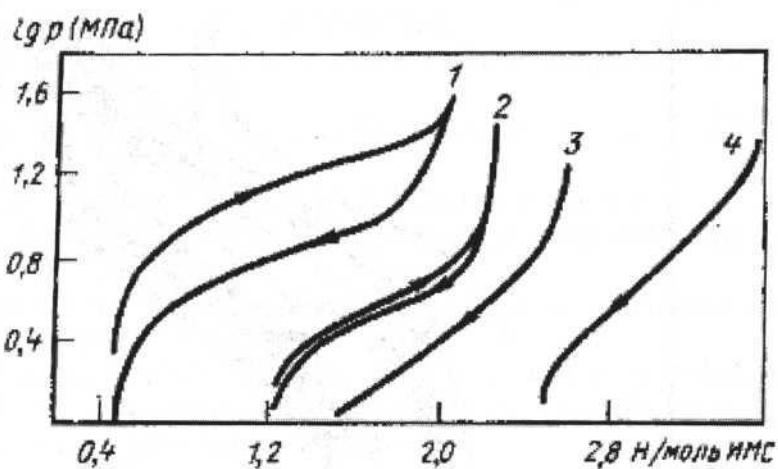


Рис. 2.3.2.51. Изотермы растворимости водорода в сплавах: 1 – $\text{TiMn}_{1.5}$; 2 – $\text{TiMn}_{1.3}\text{Al}_{0.2}$; 3 – $\text{TiMn}_{1.3}\text{V}_{0.1}\text{Al}_{0.05}$; 4 – $\text{TiMn}_{1.4}\text{Al}_{0.1}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4, с. 255]

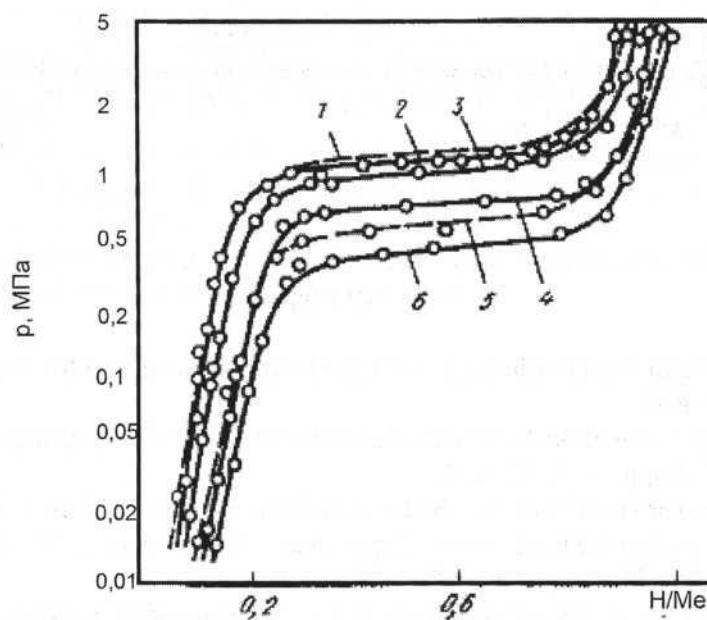


Рис. 2.3.2.52. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{TiMn}_{1.4}\text{B}_y$: 1 – $\text{TiMn}_{1.4}\text{Cu}_{0.1}$; 2 – $\text{TiMn}_{1.4}\text{Fe}_{0.1}$; 3 – $\text{TiMn}_{1.4}\text{Co}_{0.1}$; 4 – $\text{TiMn}_{1.5}$; 5 – $\text{TiMn}_{1.3}\text{Ni}_{0.1}$; 6 – $\text{TiMn}_{1.3}\text{V}_{0.1}$. Десорбция при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4, с. 255]

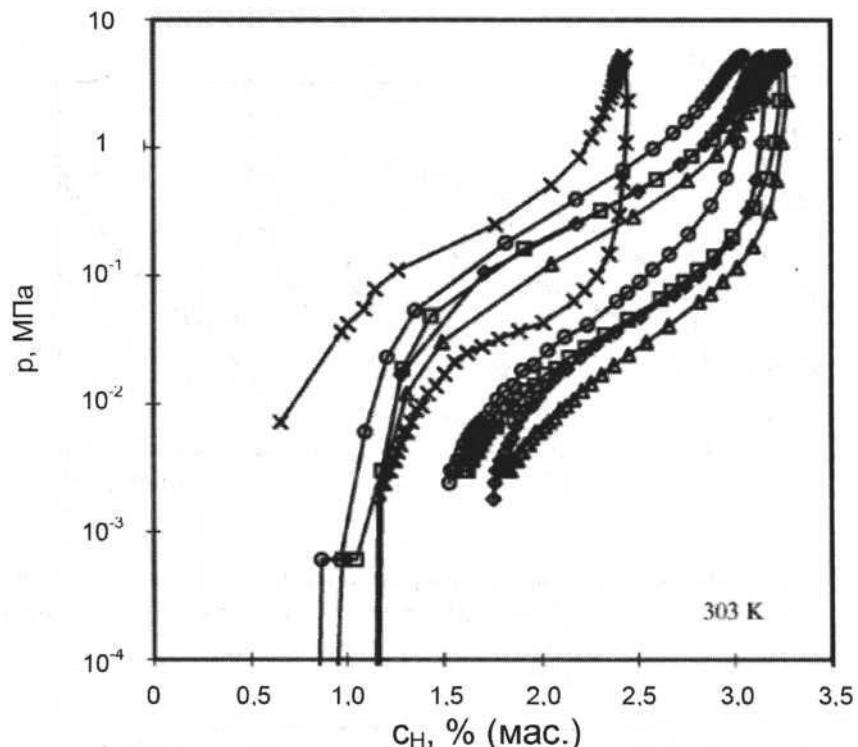


Рис. 2.3.2.53. Изотермы растворимости водорода при температуре 303 К в сплавах $\text{Ti}_{(0,22+x)}\text{Cr}_{(0,28+1,5x)}\text{V}_{(0,5-2,5x)}$: • – $\text{Ti}_{0,34}\text{Cr}_{0,46}\text{V}_{0,2}$; ■ – $\text{Ti}_{0,32}\text{Cr}_{0,43}\text{V}_{0,25}$; ▲ – $\text{Ti}_{0,31}\text{Cr}_{0,39}\text{V}_{0,3}$; ◆ – $\text{Ti}_{0,26}\text{Cr}_{0,34}\text{V}_{0,4}$; ✕ – $\text{Ti}_{0,22}\text{Cr}_{0,28}\text{V}_{0,5}$ [18]

Литература

1. Huang H., Li R., Yin Ch. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33, № 17. P. 4607–4611.
2. Tominaga T., Takasaki A., Shibato T., Świerczek K. // J. Alloys Compounds. 2015. Vol. 645. Suppl. 1. P. 292–294.
3. Oesterreicher H., Bittner H. // Mater. Res. Bull. 1978. Vol. 13, № 1. P. 83–88.
4. Сплавы-накопители водорода: Справ. изд. / Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
5. Pat. 4228145 US. IPC C01B 3/00, U.S. Cl. 423/644, 148/424, 148/442. Hydrogen storage material / Gamo T., Moriwaki Y., Yamashita T., Fukuda M.; Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. № US 05/953,251; 20.10.78; publ. 14.10.80; prior. 20.01.76.

6. Guiose B., Cuevas F., Décamps B., Percheron-GuéganA. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33, № 20. P. 5795–5800.
7. Cuevas F., Latroche M., Ochin P. et al. // J. Alloys Compounds. 2002. Vol. 330–332. P. 250–255.
8. Kyung Shin, Song Seok, Soon-Chul Ur et al. // J. Power Sources. 2006. Vol. 159, № 1. P. 149–154.
9. Bernauer O., Halene C. // 1987. Vol. 131, № 1–2. P. 213–224.
10. Kubo K., Itoh H., Takahashi T. et al. // J. Alloys Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 452–455.
11. Kamegawa A., Tamura T., Takamura H., Okada M. // J. Alloys Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 447–451.
12. Задорожный М.Ю., Калошкін С.Д., Клямкин С.Н. и др. // МиТОМ. 2012. № 9. С. 30–35 ; Zadorozhnyi M.Yu., Kaloshkin S.D., Klyamkin S.N. e. a. // Met. Sci. Heat Treat. 2013. Vol. 54. P. 461–465.
13. Клямкин С.Н. Неравновесные состояния и гистерезис сорбции-десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах : Дис. ... д-ра хим. наук. М. : МГУ, 2014. 246 с.
14. Pat. 4576639 US. IPC C22C 38/14, C22C 14/00, U.S. Cl. 420/83, 420/581, 420/900.Hydrogen storage metal material / Suzuki R., Ohno J., Gondo H. ; Nippon Steel Corp. № US 06/613,343 ; 23.05.84 ; publ. 18.03.86.
15. Гидридные системы: Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
16. Osumi Y., Suzuki H., Kato A. et al. // J. Less-Common Metals. 1980. Vol. 72, № 1. P. 79–86.
17. Osumi Y., Suzuki H., Kato A. e. a. Development of mischmetal-nickel and titanium-cobalt hydrides for hydrogen storage // J. Less-Common Metals. 1980. Vol. 74, № 2. P. 271–277.
18. Sung-Wook Cho, Choong-Nyeon Park, Jeong-Hyun Yoo et al. // J. Alloys Compounds. 2005. Vol. 403, № 1–2. P. 262–266.

2.3.3. Системы водорода с четырехкомпонентными сплавами титана

Рис. 2.3.3.1. Изотермы растворимости водорода при температуре 25 °C в сплавах: 1 – $\text{TiFeZr}_{0,04}\text{Nb}_{0,2}$; 2 – $\text{TiFeZr}_{0,04}\text{Nb}_{0,1}$; 3 – $\text{TiFeZr}_{0,04}\text{Nb}_{0,07}$; 4 – $\text{TiFeZr}_{0,04}\text{Nb}_{0,02}$; 5 – $\text{TiFeZr}_{0,04}\text{Nb}_{0,01}$ [1, с. 249]

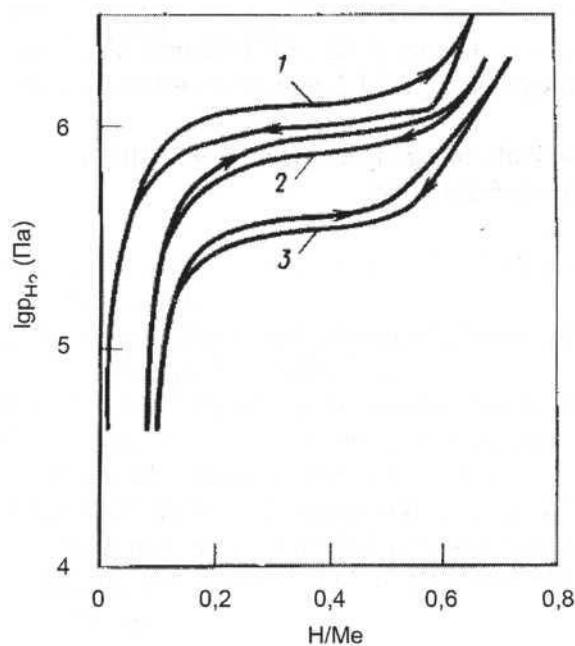
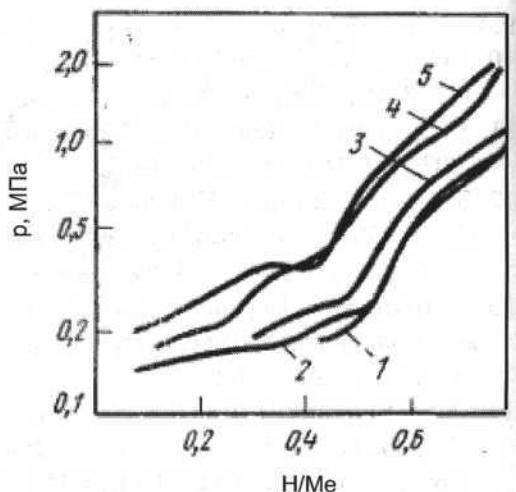


Рис. 2.3.3.2. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti} - \text{Fe} - \text{Ni} - \text{V}$: 1 – $\text{TiFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}$, 423 K; 2 – $\text{TiFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,15}\text{V}_{0,05}$, 423 K; $\text{TiFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,15}\text{V}_{0,05}$, 393 K. Сорбция (→) и десорбция (←) [2, с. 119]

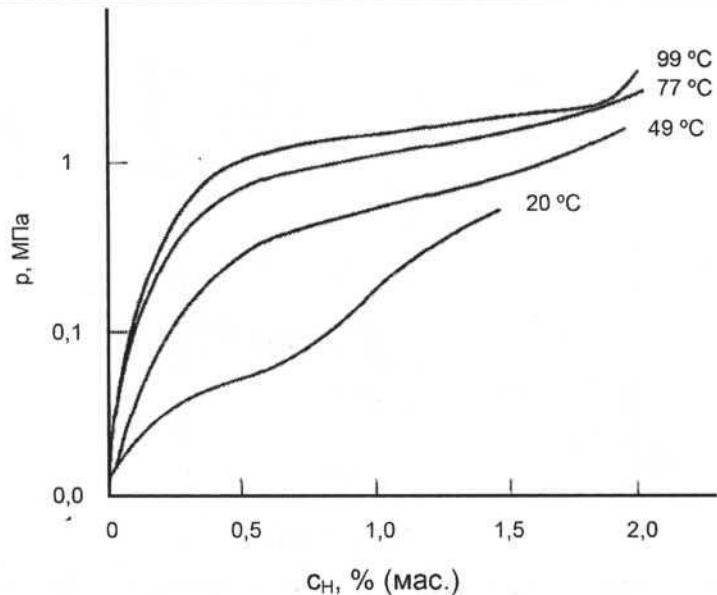


Рис. 2.3.3.3. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Ti_{1+X}Fe_{1-Y}Mn_YMm_Z$ ($X = 0,01\text{--}0,09$, $Y = 0,1\text{--}0,2$, $Z = 0,002\text{--}0,028$) [3]

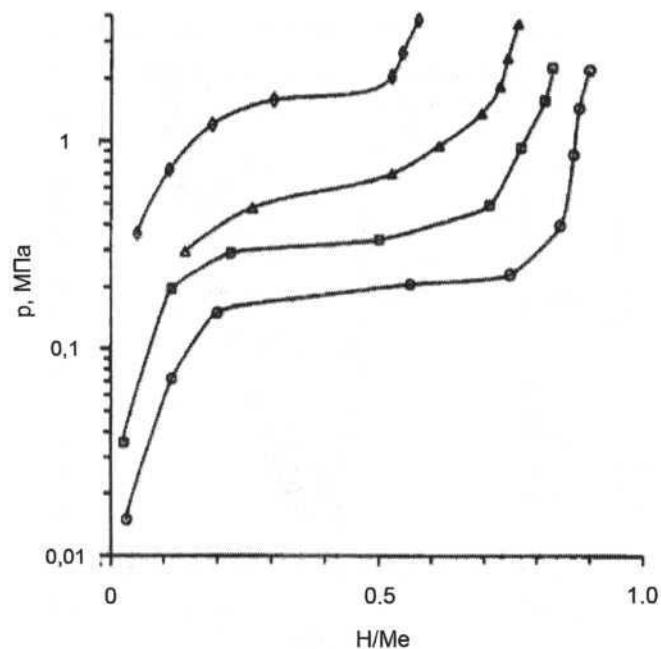


Рис. 2.3.3.4. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Ti_{0,457}Fe_{0,447}V_{0,048}Mn_{0,048}$. Десорбция при температурах, К: \circ – 295, \square – 303, Δ – 323, \diamond – 335 [4]

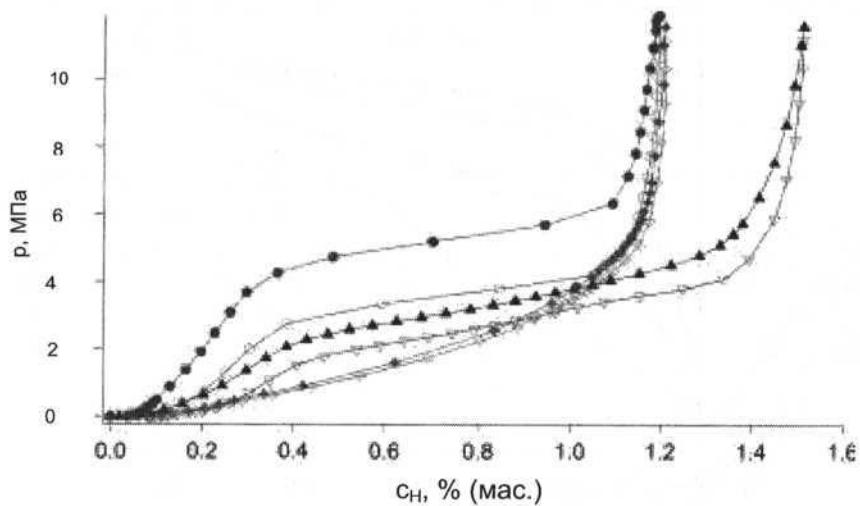


Рис. 2.3.3.5. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{0.5}V_{0.5-x}Nb_xMn$ ($0.05 < x < 0.2$). Сорбция и десорбция при температуре 303 К и давлении от 0,05 до 12 МПа. Величина x : ● – 0,05, абс.; ○ – 0,05, дес.; ▲ – 0,1, абс.; ▽ – 0,1, дес.; ♦ – 0,2, абс.; ◇ – 0,2, дес. [5]

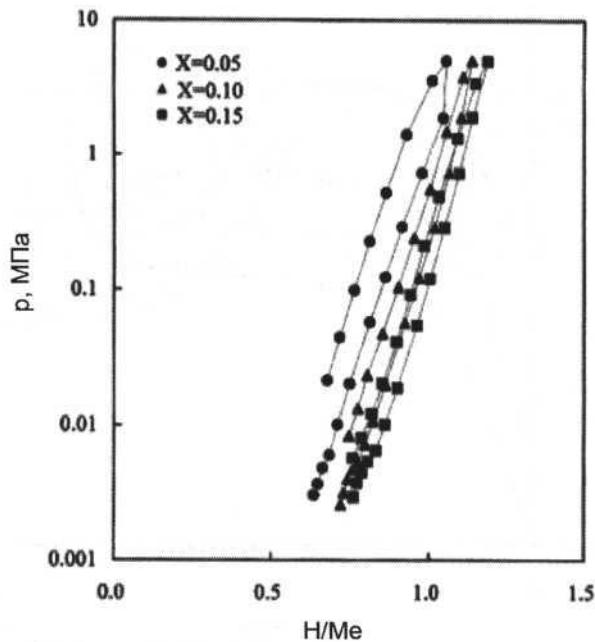


Рис. 2.3.3.6. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{0.33-x}Zr_xCr_{0.47}V_{0.20}$ при температуре 303 К [6]

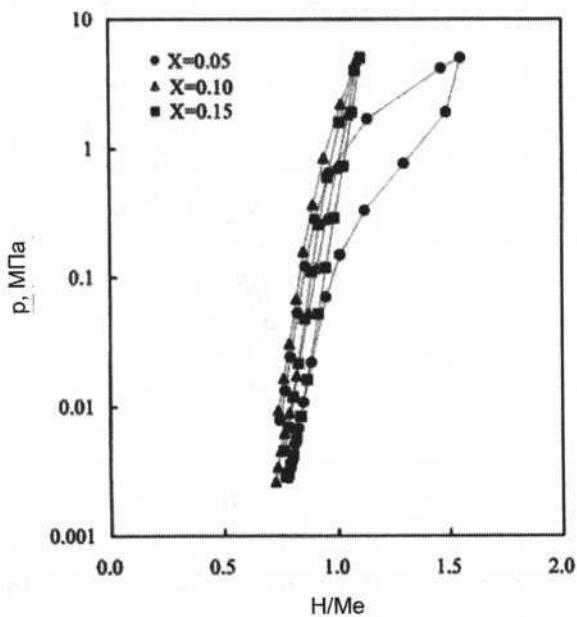


Рис. 2.3.3.7. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{0,27-x}Zr_xCr_{0,36}V_{0,37}$ при температуре 303 К [6]

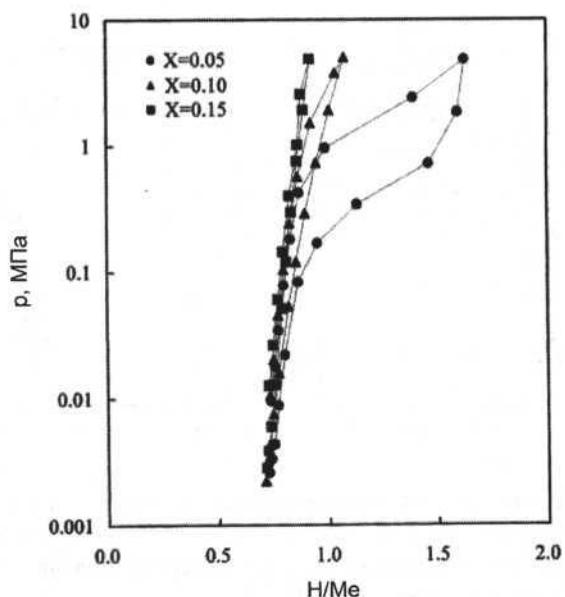


Рис. 2.3.3.8. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{0,20-x}Zr_xCr_{0,25}V_{0,55}$ при температуре 303 К [6]

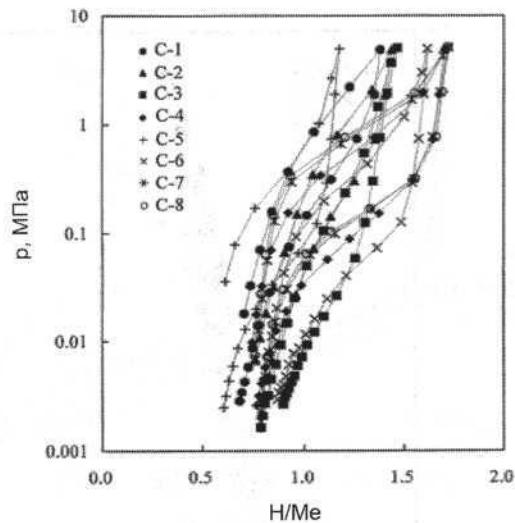


Рис. 2.3.3.9. Изотермы растворимости водорода в сплавах Ti–Zr–Cr–V при температуре 303 К [6]. Составы сплавов: C-1 – $Ti_{0,32}Zr_{x0,03}Cr_{0,45}V_{0,20}$; C-2 – $Ti_{0,31}Zr_{x0,05}Cr_{0,44}V_{0,20}$; C-3 – $Ti_{0,35}Zr_{x0,05}Cr_{0,40}V_{0,20}$; C-4 – $Ti_{0,25}Zr_{x0,03}Cr_{0,35}V_{0,37}$; C-5 – $Ti_{0,23}Zr_{x0,05}Cr_{0,32}V_{0,40}$; C-6 – $Ti_{0,25}Zr_{x0,05}Cr_{0,30}V_{0,40}$; C-7 – $Ti_{0,19}Zr_{x0,05}Cr_{0,26}V_{0,50}$; C-8 – $Ti_{0,16}Zr_{x0,05}Cr_{0,22}V_{0,57}$

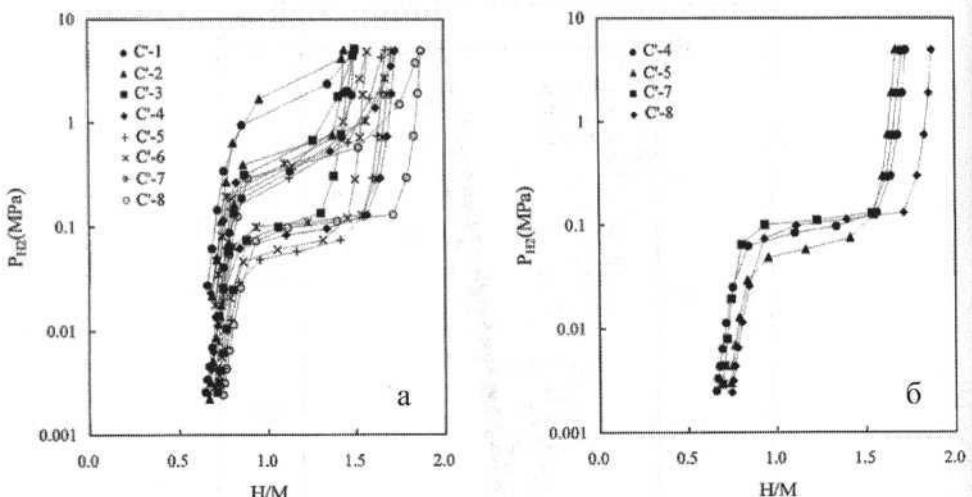


Рис. 2.3.3.10. Изотермы растворимости водорода в сплавах Ti–Zr–Cr–V при температуре 303 К: (а) – сорбция и десорбция; (б) – десорбции [6]. Перед испытаниями образцы были подвергнуты термообработке (отжиг в атмосфере аргона при 1473 К в течение 8 ч + закалка в воде). Составы сплавов: C'-1 – $Ti_{0,32}Zr_{x0,03}Cr_{0,45}V_{0,20}$; C'-2 – $Ti_{0,31}Zr_{x0,05}Cr_{0,44}V_{0,20}$; C'-3 – $Ti_{0,35}Zr_{x0,05}Cr_{0,40}V_{0,20}$; C'-4 – $Ti_{0,25}Zr_{x0,03}Cr_{0,35}V_{0,37}$; C'-5 – $Ti_{0,23}Zr_{x0,05}Cr_{0,32}V_{0,40}$; C'-6 – $Ti_{0,25}Zr_{x0,05}Cr_{0,30}V_{0,40}$; C'-7 – $Ti_{0,19}Zr_{x0,05}Cr_{0,26}V_{0,50}$; C'-8 – $Ti_{0,16}Zr_{x0,05}Cr_{0,22}V_{0,57}$

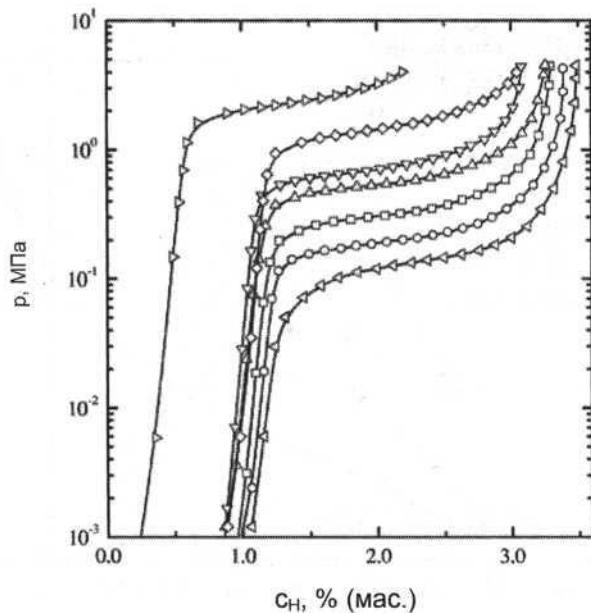


Рис. 2.3.3.11. Изотермы растворимости водорода в сплавах $TiCr_{1.5}V_{0.3}M_y$ при температуре 293 К. Значения y : $\triangleleft - 0; \circ - 0,05; \square - 0,1; \Delta - 0,15; \nabla - 0,2; \diamond - 0,25; \triangleright - 0,3$ [7]

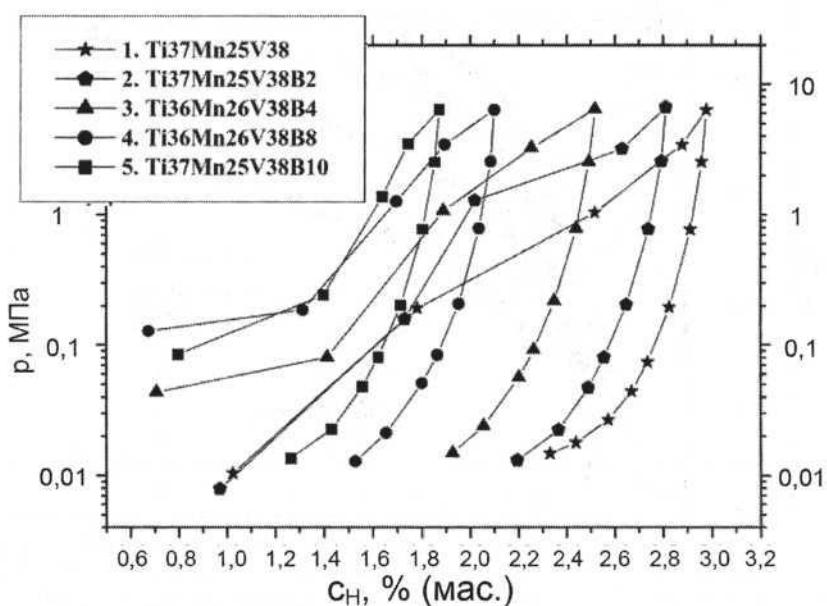


Рис. 2.3.3.12. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{37}Mn_{25}V_{38}B_x$ и $Ti_{36}Mn_{26}V_{38}B_x$ при температуре 303 К [8]

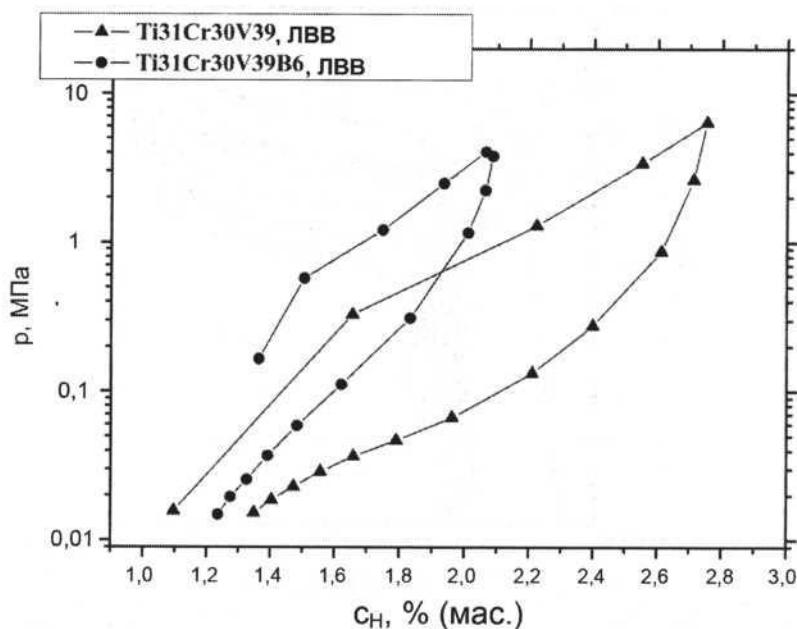


Рис. 2.3.3.13. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{31}Cr_{30}V_{39}B_x$ при температуре 303 К. Сплавы получены методом литья вакуумным всасыванием (ЛВВ) [8]

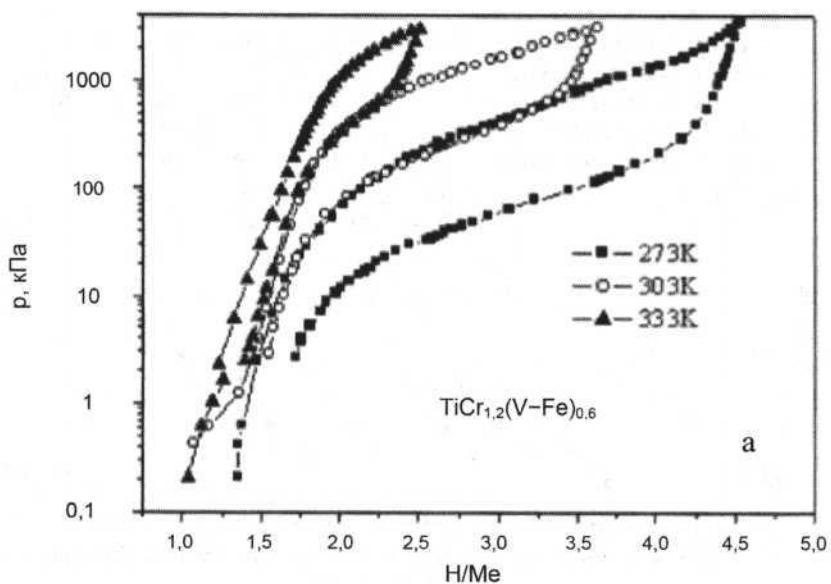


Рис. 2.3.3.14. Изотермы растворимости водорода в сплавах $TiCr_{1,2}(V-Fe)_{0,6}$ (а) и $TiCr_{1,8}$ (б) при температурах 273, 303 и 333 К [9]

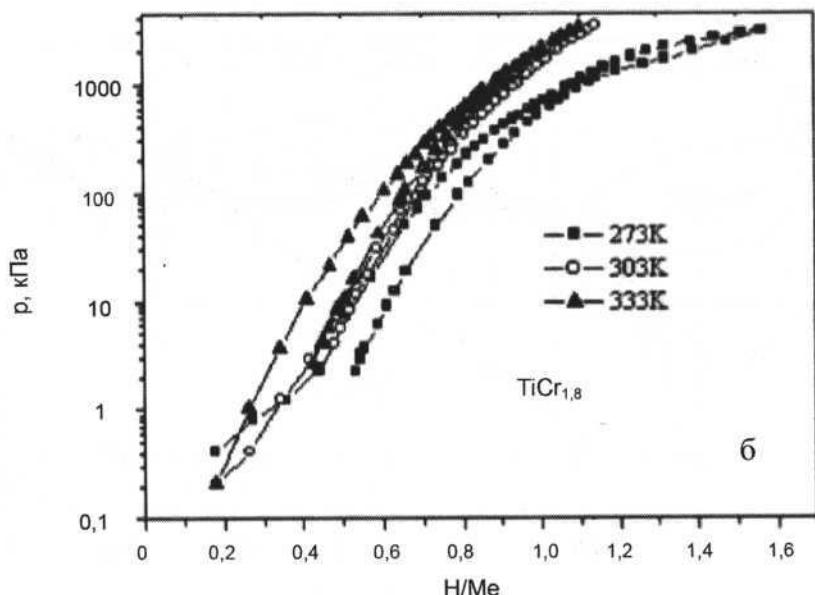


Рис. 2.3.3.14 (окончание)

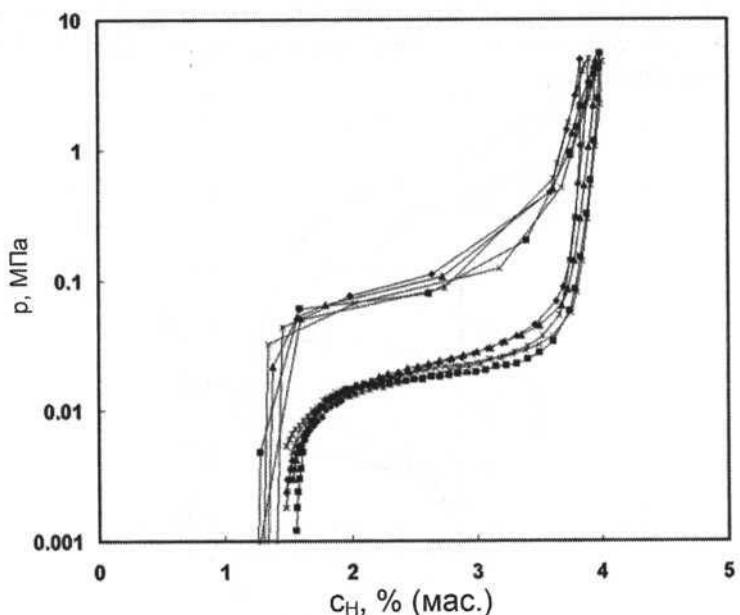


Рис. 2.3.3.15. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-y}\text{V}_{0.25}\text{Mn}_y$ ($0 \leq y \leq 0.10$). Сорбция и десорбция при температуре 293 K [10]: \blacklozenge – $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25}\text{Mn}_0$; \blacksquare – $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.40}\text{V}_{0.25}\text{Mn}_{0.03}$; \blacktriangle – $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.38}\text{V}_{0.25}\text{Mn}_{0.05}$; \times – $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.25}\text{Mn}_{0.08}$; \blacktriangledown – $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.33}\text{V}_{0.25}\text{Mn}_{0.10}$.

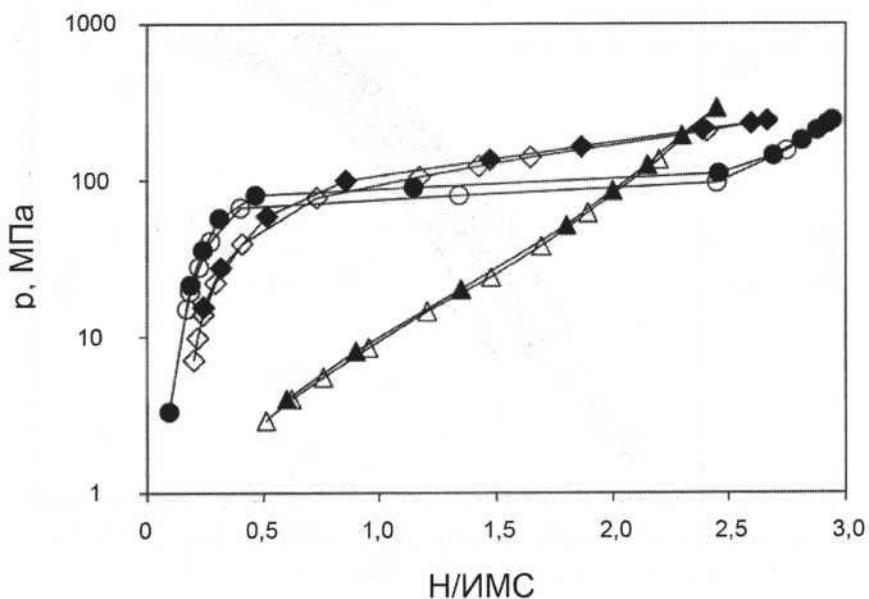


Рис. 2.3.3.16. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{TiFe}_{2-x-y}\text{Cr}_x\text{V}_y$. Сорбция и десорбция при температуре 295 К: ◆ – $\text{TiFe}_{1,4}\text{Cr}_{0,4}\text{V}_{0,2}$ (сорбция); ◊ – $\text{TiFe}_{1,4}\text{Cr}_{0,4}\text{V}_{0,2}$ (десорбция); ● – TiFeCr (сорбция); ○ – TiFeCr (десорбция); ◆ – $\text{TiFe}_{1,4}\text{V}_{0,6}$ (сорбция); ◊ – $\text{TiFe}_{1,4}\text{V}_{0,6}$ (десорбция) [11]

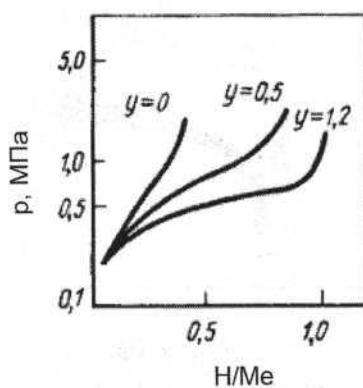


Рис. 2.3.3.17. Изотермы растворимости водорода при температуре 20 °C в сплавах $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Cr}_{2-y}\text{Mn}_y$ при различных значениях y [1, с. 253]

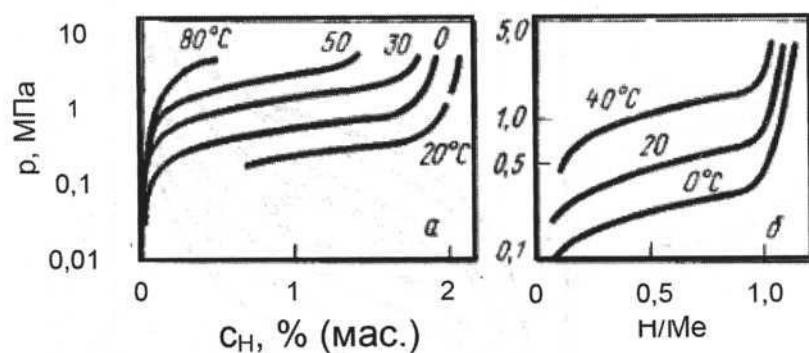


Рис. 2.3.3.18. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{CrMn}$ (а) и $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{1.9}$ (б) [1, с. 253]

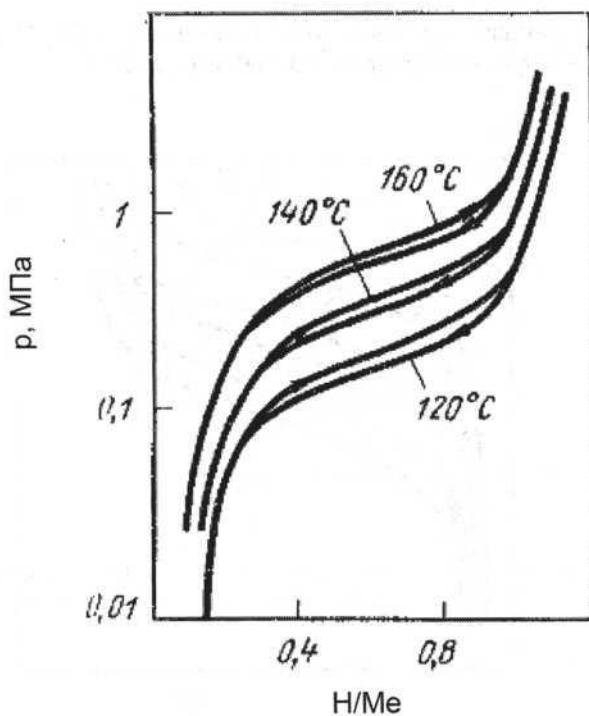


Рис. 2.3.3.19. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах 120, 140 и 160 °C [1, с. 257]

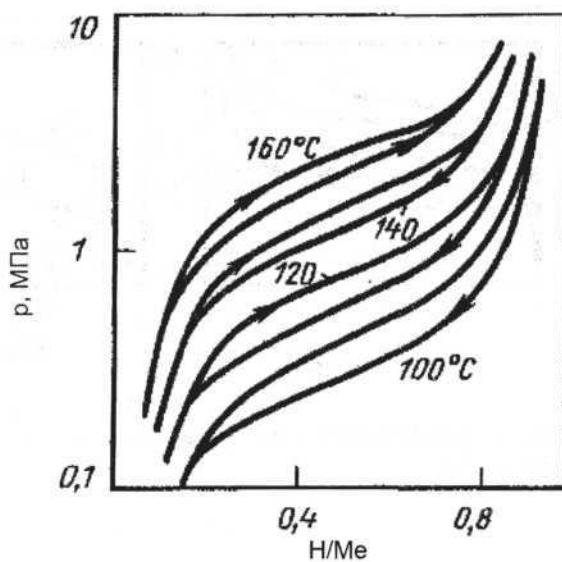


Рис. 2.3.3.20. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{Mn}_{1,36}\text{Fe}_{0,34}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 100–160 °C [1, с. 257]

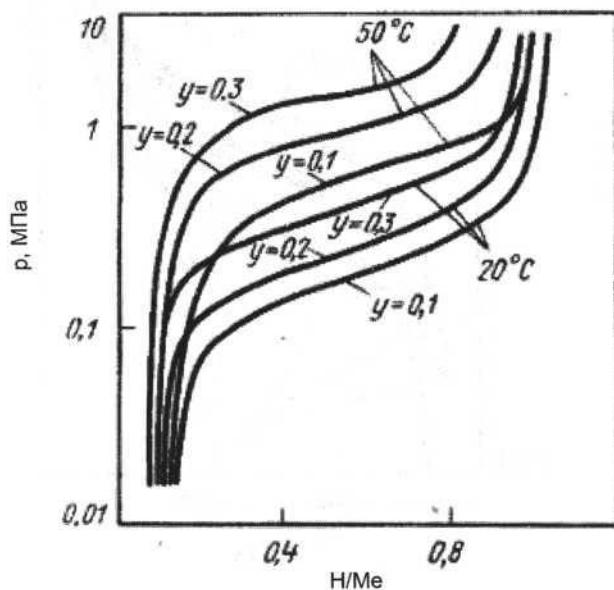


Рис. 2.3.3.21. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Mn}_{2-y}\text{Mo}_y$. Десорбция при температурах 20 и 50 °C [1, с. 257]

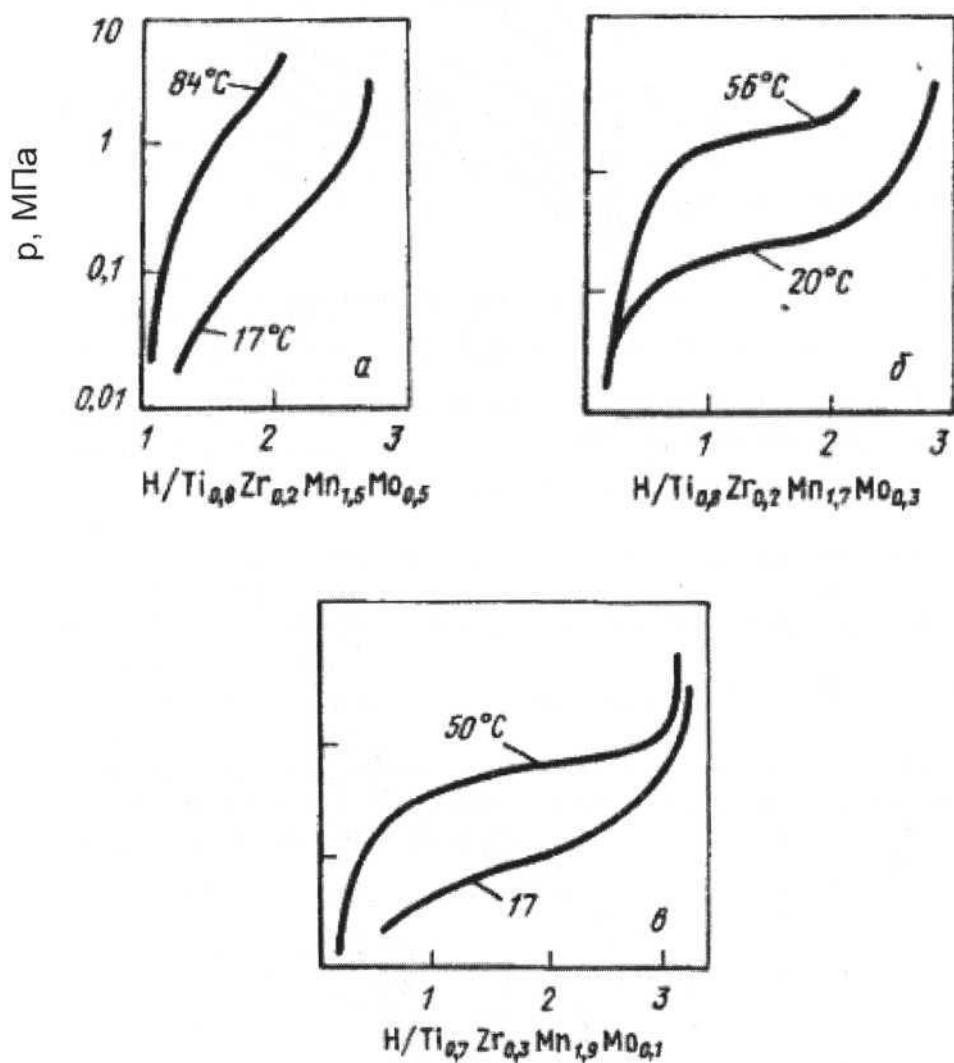


Рис. 2.3.3.22. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.5}Mo_{0.5}$ (а), $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.7}Mo_{0.3}$ (б) и $Ti_{0.7}Zr_{0.3}Mn_{1.9}Mo_{0.1}$ (в) [1, с. 257]

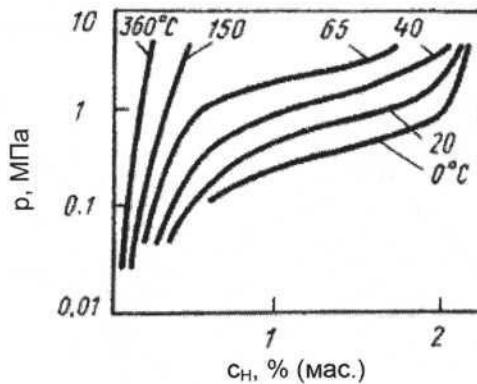


Рис. 2.3.3.23. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{TiMn}_{1,3}\text{V}_{0,6}\text{Fe}_{0,15}$. Десорбция при температурах 0–360 °C [1, с. 258]

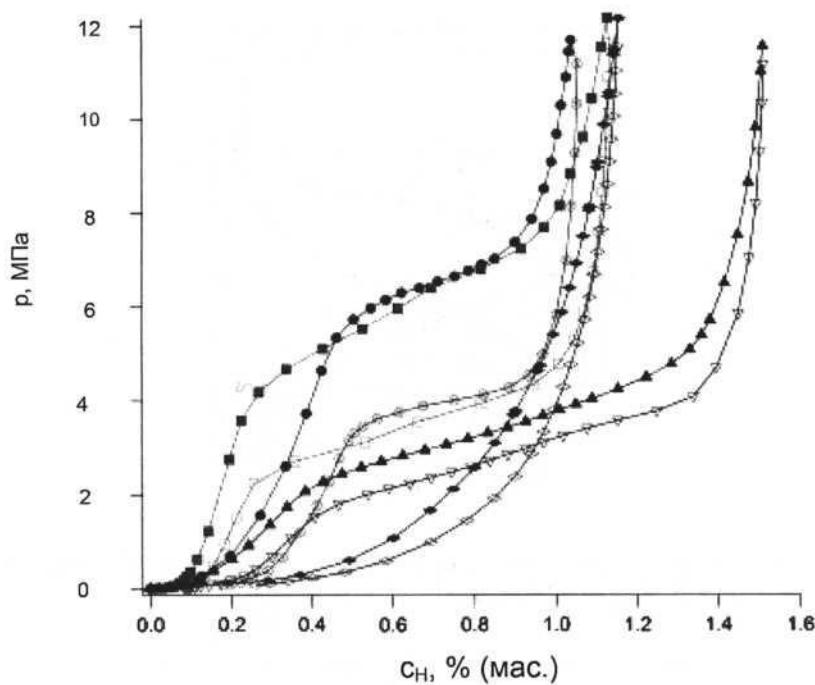


Рис. 2.3.3.24. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,4}\text{TM}_{0,1}\text{Mn}$ (TM = Nb, Cr, Mo, Ta): \blacktriangle – Nb, абс.; \triangledown – Nb, дес.; \bullet – Cr, абс.; \blacksquare – Cr, дес.; \blacklozenge – Mo, абс.; \square – Mo, дес.; \blacklozenge – Ta, абс.; \lozenge – Ta, дес. Сорбция и десорбция при температуре 303 К и давлении от 0,05 до 12 МПа [5]

Литература

1. Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б. А. Колачев, Р. Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
2. Гидридные системы : Справ.изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
3. Su Lanyin, Lie Fangjie, Bao Deyou // Int. J. Hydrogen Energy. 1990. Vol. 15, № 4. P. 259–262.
4. Mitrokhin S.V., Verbetsky V.N., Kajumov R.R., Hong Cunmao, Zhang Yufen // J. Alloys Compounds. 1993. Vol. 199. № 1–2. P. 155–160.
5. Pickering L., Reed D., Bevan A.I., Book D. // J. Less-Common Metals. 2015. Vol. 645. Suppl. 1. P. 400–403.
6. Cho S.-W., Han C.-S., Park C.-N., Akiba E. // J. Alloys Compounds. 1999. Vol. 289, № 1–2. P. 244–250.
7. Kubo K., Itoh H., Takahashi T. et al. // J. Alloys Compounds. 2003. Vol. 356–357. P. 452–455.
8. Uno M., Takahashi K., Maruyama T. et al. // J. Alloys Compounds. 2004. Vol. 366. № 1–2. P. 213–216.
9. Huang T., Wu Z., Xia B. et al. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2003. Vol. 4, № 6. P. 491–494.
10. Yoo J.-H., Shim G., Park Ch.-N. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. Vol. 34, № 22. P. 9116–9121.
11. Сивов Р.Б. Гидриды интерметаллических соединений титана и циркония со структурой фаз Лавеса с высоким давлением диссоциации : Автореф. дис.... канд. хим. наук. М. : МГУ, 2011. 26 с.

2.3.4. Системы водорода со сплавами титана, состоящими из пяти и более компонентов

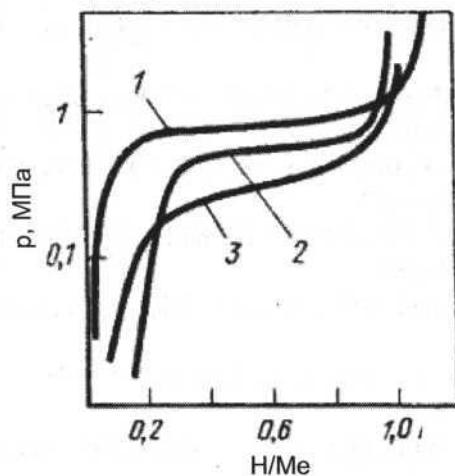


Рис. 2.3.4.1. Изотермы растворимости водорода в сплавах Ti_{0,9}Zr_{0,1}Mn_{1,4}V_{0,2}Cr_{0,4} (1), TiMn_{1,5} (2) и Ti_{0,8}Zr_{0,2}Mn_{1,8}Mo_{0,2} (3) при температуре 20 °C [1, с. 258]

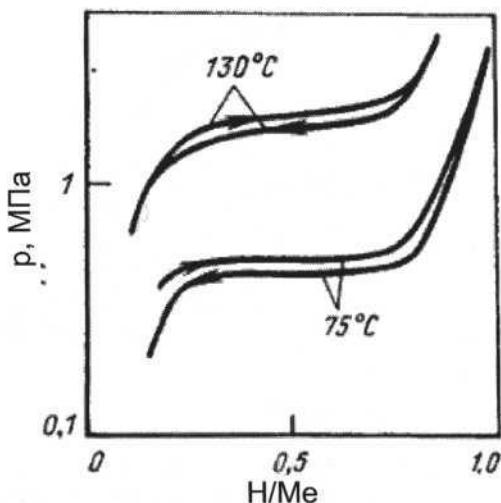


Рис. 2.3.4.2. Изотермы растворимости водорода в сплаве Ti_{0,52}Zr_{0,48}Mn_{0,8}Cr_{1,0}Cu_{0,2}. Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах 75 и 130 °C [1, с. 258]

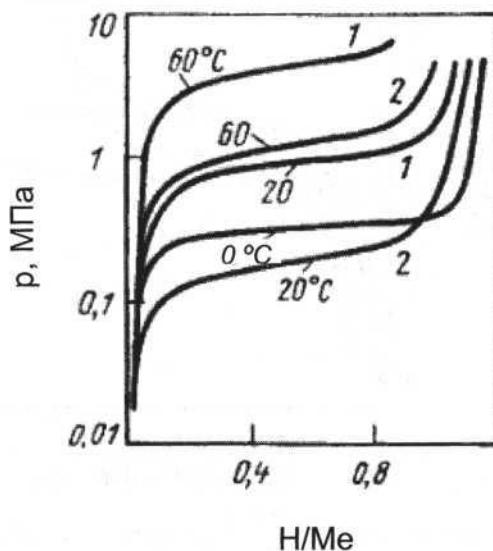


Рис. 2.3.4.3. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{0,9}Zr_{0,1}Mn_{1,6}Cr_{0,4}V_{0,2}$ (1) и $Ti_{0,8}Zr_{0,2}Mn_{1,6}Cr_{0,2}V_{0,2}$ (2). Десорбция при температурах 0, 20 и 60 °C [1, с. 258]

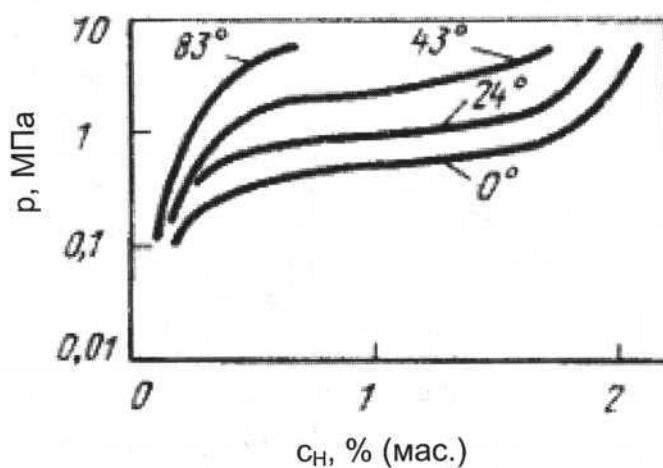


Рис. 2.3.4.4. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$ [1 с. 259; 2]

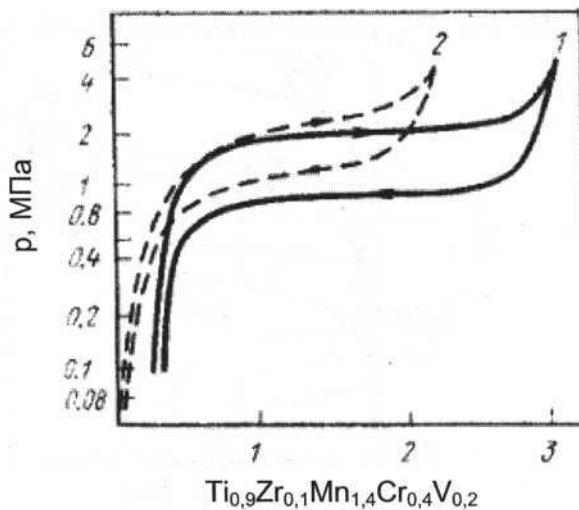


Рис. 2.3.4.5. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Ti_{0,9}Zr_{0,1}Mn_{1,4}Cr_{0,4}V_{0,2}$. Сорбция (→) и десорбция (←) во втором (1) и в 10000-м (2) циклах [1, с. 259]

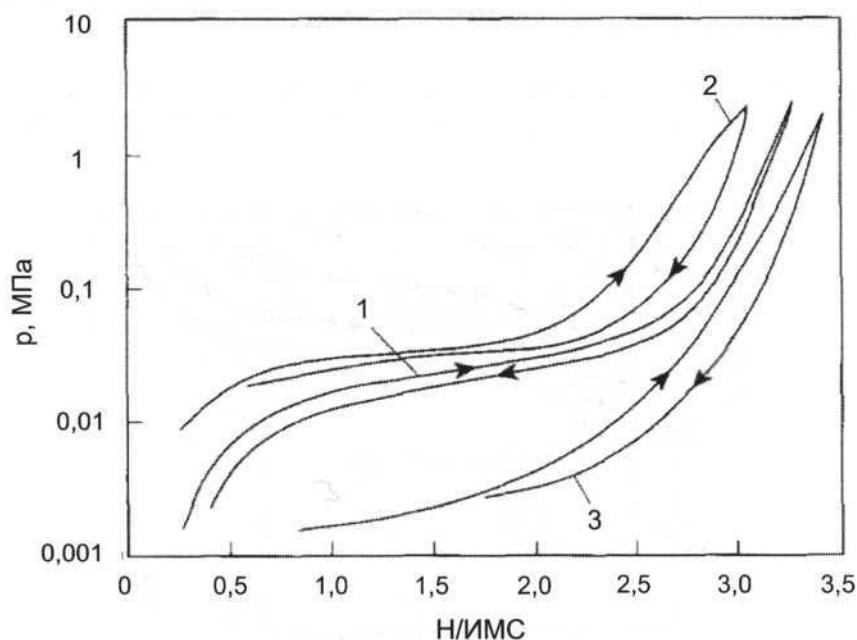


Рис. 2.3.4.6. Изотермы растворимости водорода в сплавах: 1 – $Ti_{0,8}Zr_{0,3}Mn_{1,4}Mo_{0,05}Cu_{0,05}V_{0,2}Cr_{0,2}$, 2 – $Ti_{0,8}Zr_{0,3}Mn_{1,4}La_{0,05}V_{0,2}Cr_{0,2}$; 3 – $Ti_{0,9}Zr_{0,3}Mn_{1,3}Cu_{0,05}Mo_{0,05}V_{0,2}Cr_{0,2}$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 293 К [3]

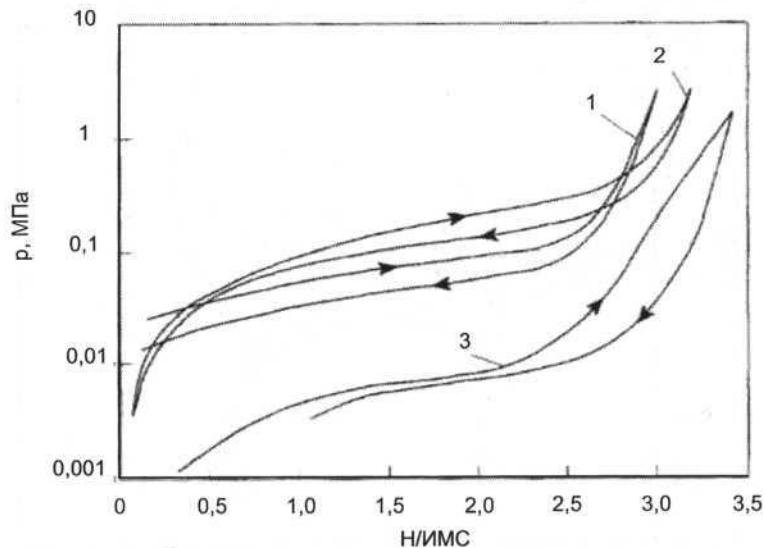


Рис. 2.3.4.7. Изотермы растворимости водорода в сплавах: 1 – $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,3}\text{Mn}_{1,5}\text{V}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}$, 2 – $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,3}\text{Mn}_{1,5}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{Cr}_{0,2}$, 3 – $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,3}\text{Mn}_{1,4}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,2}\text{Cr}_{0,2}$. Сорбция(→) и десорбция(←) при температуре 293 К [3]

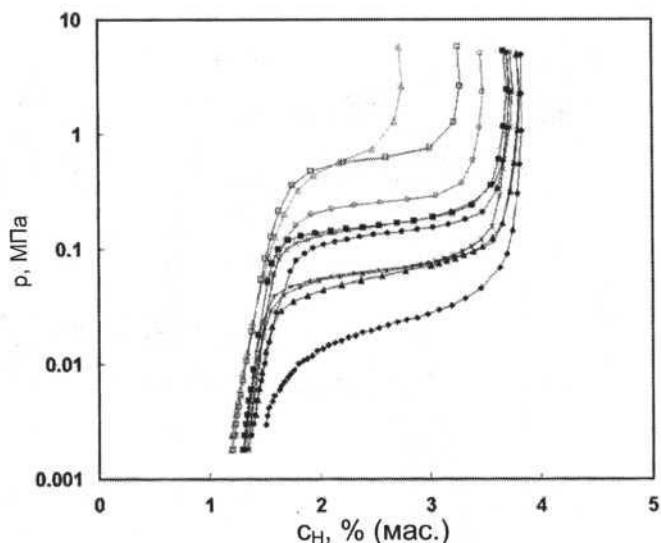


Рис. 2.3.4.8. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}_{0,32}\text{Cr}_{0,43-x-y}\text{V}_{0,25}\text{Fe}_x\text{Mn}_y$ ($0 \leq x \leq 0,08$, $0 \leq y \leq 0,08$). Десорбция при температуре 293 К [4].
 ♦ – $x = 0$; $y = 0$. ▲ – $x = 0,03$; $y = 0,03$. × – $x = 0,03$; $y = 0,05$. + – $x = 0,03$; $y = 0,08$. × – $x = 0,05$; $y = 0,03$. ◆ – $x = 0,05$; $y = 0,05$. ● – $x = 0,05$; $y = 0,08$. ○ – $x = 0,08$; $y = 0,03$. □ – $x = 0,08$; $y = 0,05$. □ – $x = 0,08$; $y = 0,08$.

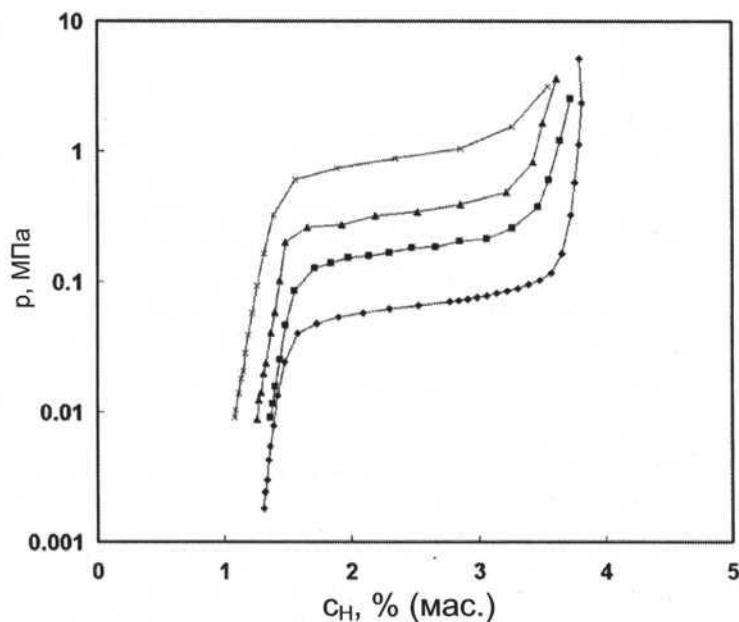


Рис. 2.3.4.9. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Ti_{0,32}Cr_{0,32}V_{0,25}Fe_{0,03}Mn_{0,08}$. Десорбция при температурах: ♦ – 293, ■ – 313, ▲ – 333, ✕ – 353 К [4]

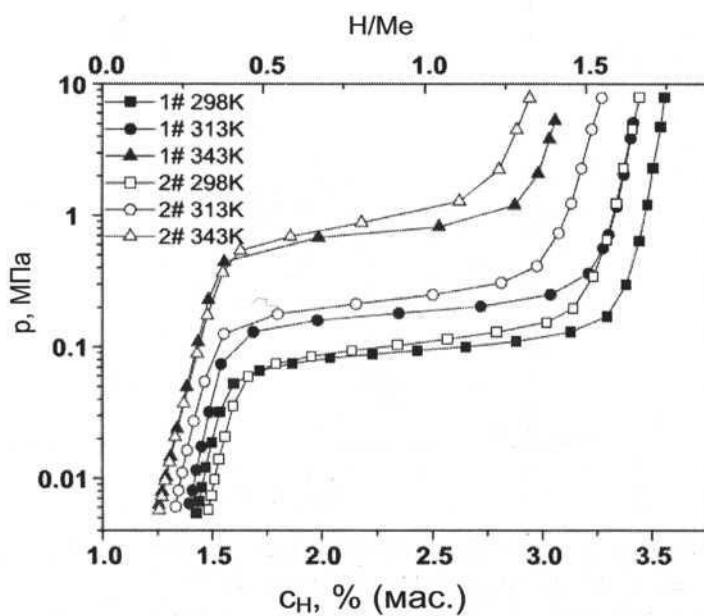


Рис. 2.3.4.10. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{26.5}(V_{0,45}Fe_{0,085})_{100}Cr_{20}Ce_{0,5}$ (1#) и $Ti_{26.5}(V_{0,45}Fe_{0,085})_{99}Cr_{20}Ce_{0,5}Si_1$ (2#). Десорбция при температурах 298, 313 и 343 К [5]

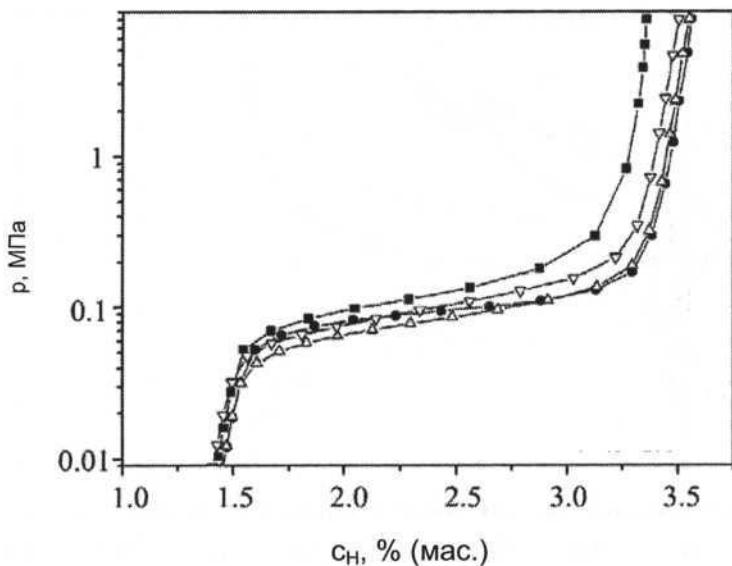


Рис. 2.3.4.11. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Ti_{24}Cr_{17.5}V_{50}Fe_{8.5}Ce_x$. Десорбция при температуре 298 К. Величина x : ■ – 0; ● – 0,5; Δ – 0,8; ▽ – 1,0 [6]

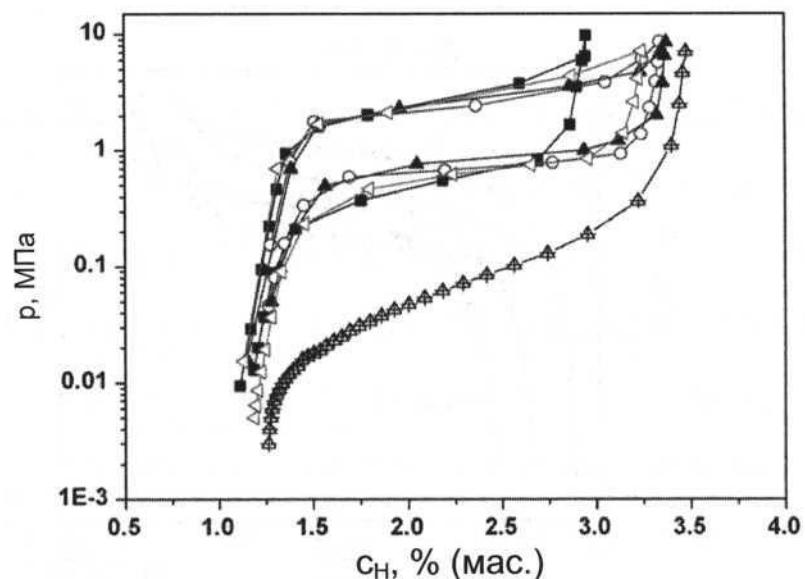


Рис. 2.3.4.12. Изотермы растворимости водорода при температуре 298 К в сплавах $(Ti_{0.267}Cr_{0.333}V_{0.40})_{93}Fe_7-Ce_x$; ▲ – $(Ti_{0.267}Cr_{0.333}V_{0.40})_{93}Fe_7$; ■ – $(Ti_{0.267}Cr_{0.333}V_{0.40})_{93}Fe_7-Ce_0.4$; ○ – $(Ti_{0.267}Cr_{0.333}V_{0.40})_{93}Fe_7-Ce_{1.1}$; △ – $(Ti_{0.267}Cr_{0.333}V_{0.40})_{93}Fe_7-Ce_{2.0}$ [7]

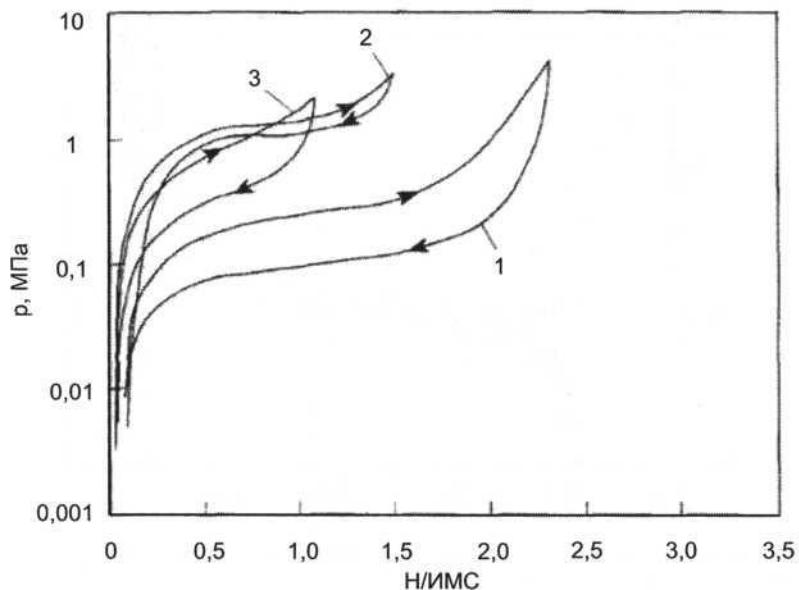


Рис. 2.3.4.13. Изотермы растворимости водорода в сплавах: 1 – $\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{Cu}_{0,3}\text{Si}_{0,1}$, 2 – $\text{Ti}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{Mn}_{1,5}\text{Cu}_{0,3}\text{Si}_{0,2}$ и 3 – $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,3}\text{Mn}_{1,6}\text{Cr}_{0,2}\text{Al}_{0,1}$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 293 К [3]

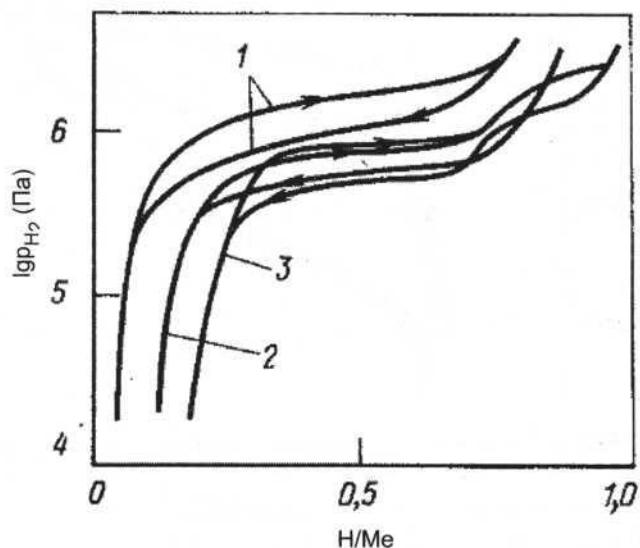


Рис. 2.3.4.14. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti} - \text{Fe} - \text{Mn} - \text{Zr} - \text{Al}$: 1 – $\text{TiFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}$; 2 – $\text{TiFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,18}\text{Al}_{0,02}\text{Zr}_{0,05}$; 3 – $\text{TiFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Zr}_{0,05}$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 353 К [8,с. 119]

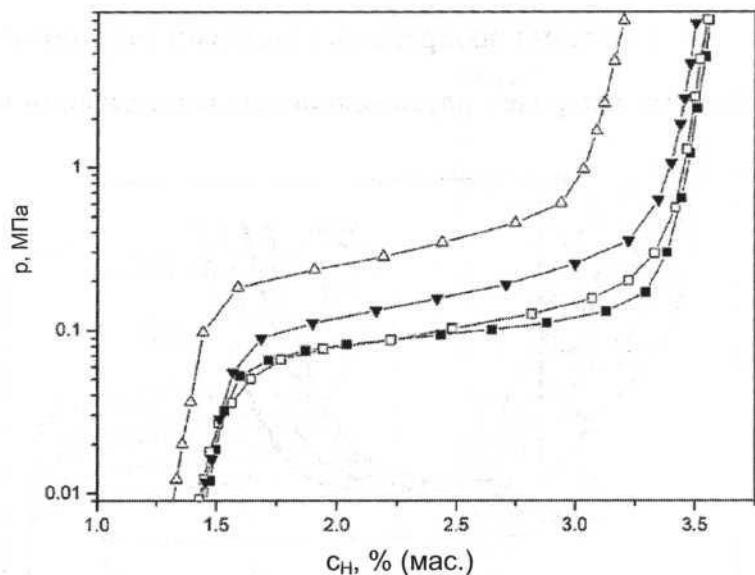


Рис. 2.3.4.15. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ti}_{26,5}\text{Cr}_{20}(\text{V}_{0,45}\text{Fe}_{0,085})_{100-x}\text{Al}_x\text{Ce}_{0,5}$. Десорбция при температуре 298 К. Величина x : ■ – 0; □ – 0,5; ▼ – 1,0; ▲ – 1,5 [9]

Литература

- Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б. А. Колачев, Р. Е. Шалин, А.А. Ильин. М.: Металлургия, 1995. 384 с.
- Bernauer O., Halene C. // J. Less-Common Metals. 1987. Vol. 131. № 1–2. P. 213–224.
- Ming Au, Pourarian F., Sankar S. G. et al. // Mater. Sci. Eng., B. 1995. Vol. 33, № 2–3. P. 53–57.
- Yoo J.-H., Shim G., Park Ch.-N. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34, № 22. P. 9116–9121.
- Zhuo Huang, Fermin Cuevas, Xiaopeng Liu et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34, № 23. P. 9385–9392.
- MI Jing, LIU Xiaopeng, LI Yan et al. // J. Rare Earths. 2009. Vol. 27, № 1. P. 154–158.
- Liu X.P., Cuevas F., Jiang L.J. et al. // J. Alloys Compounds. 2009. Vol. 476, № 1–2. P. 403–407.
- Гидридные системы : Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.Б. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
- Jing Mi, Xiumei Guo, Xiaopeng Liuetal. // J. Alloys Compounds. 2009. Vol. 485, № 1–2. P. 324–327.

2.4. Системы водорода со сплавами циркония

2.4.1. Системы водорода с двухкомпонентными сплавами циркония

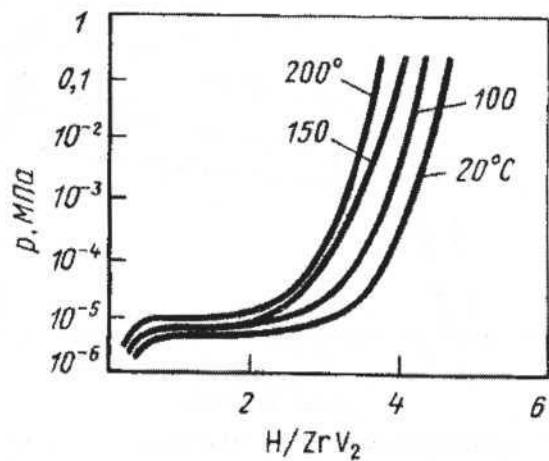


Рис. 2.4.1.1. Изотермы растворимости водорода в сплаве ZrV₂. Десорбция при температурах 20–200 °C [1, с. 279]

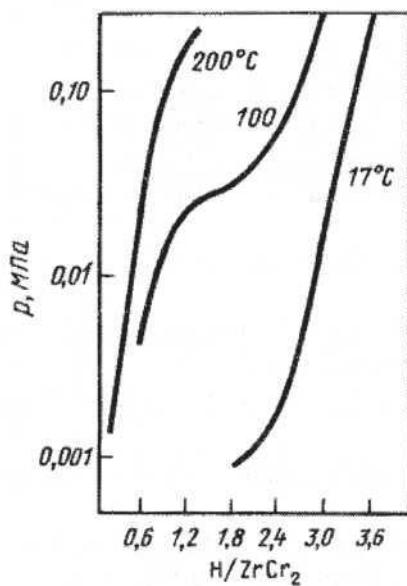


Рис. 2.4.1.2. Изотермы растворимости водорода в сплаве ZrCr₂ при температурах 17, 100 и 200 °C [1, с. 261]

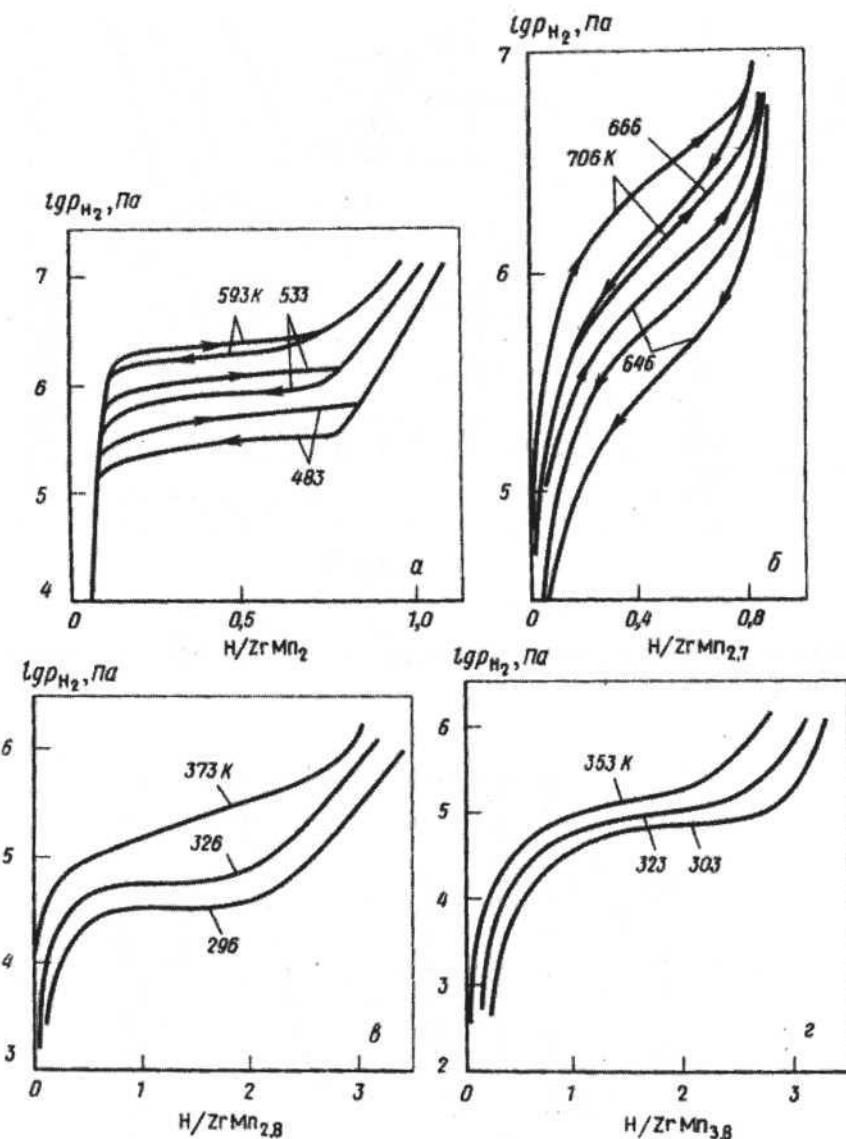


Рис. 2.4.1.3. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrMn_2$ (а), $ZrMn_{2.7}$ (б), $ZrMn_{2.8}$ (в) и $ZrMn_{3.8}$ (г) [2, с. 128]

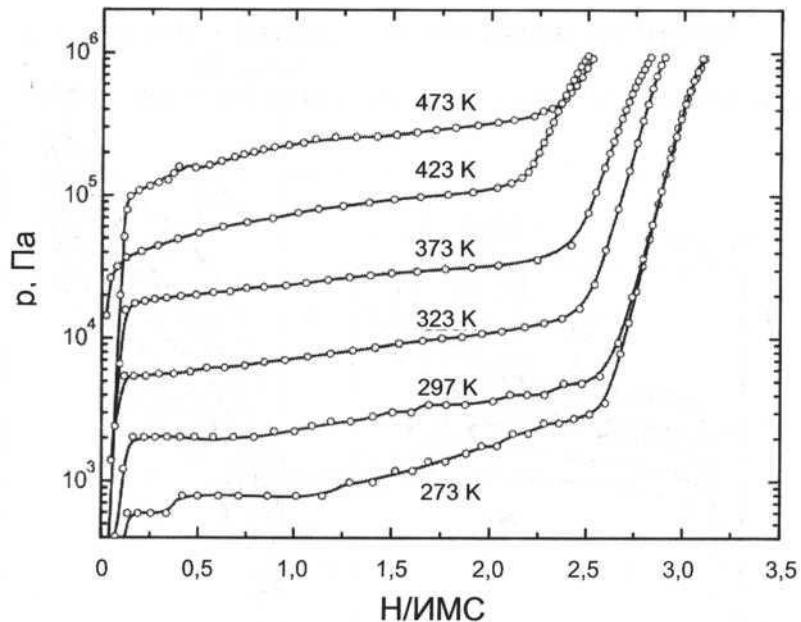


Рис. 2.4.1.4. Изотермы растворимости водорода в сплаве ZrMn₂ при температурах 273–473 К [3]

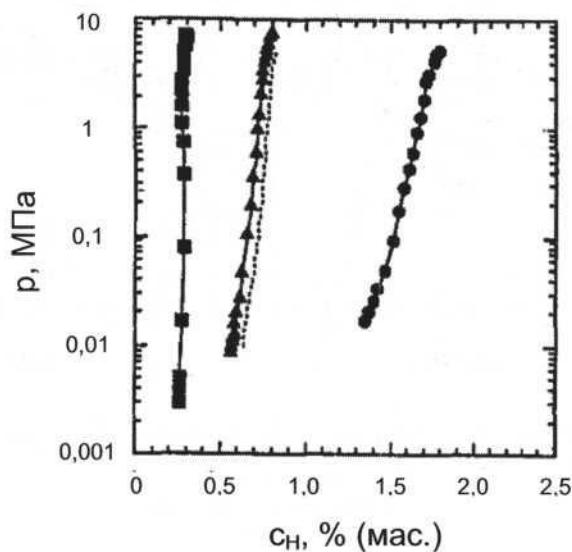


Рис. 2.4.1.5. Изотермы растворимости водорода в сплавах Zr – Mn; ■ – Zr₉₃Mn₇, ▲ – Zr₆₃Mn₃₇, ● – ZrMn₂, ····· – результаты расчетов. Десорбция при температуре 373 К [4]

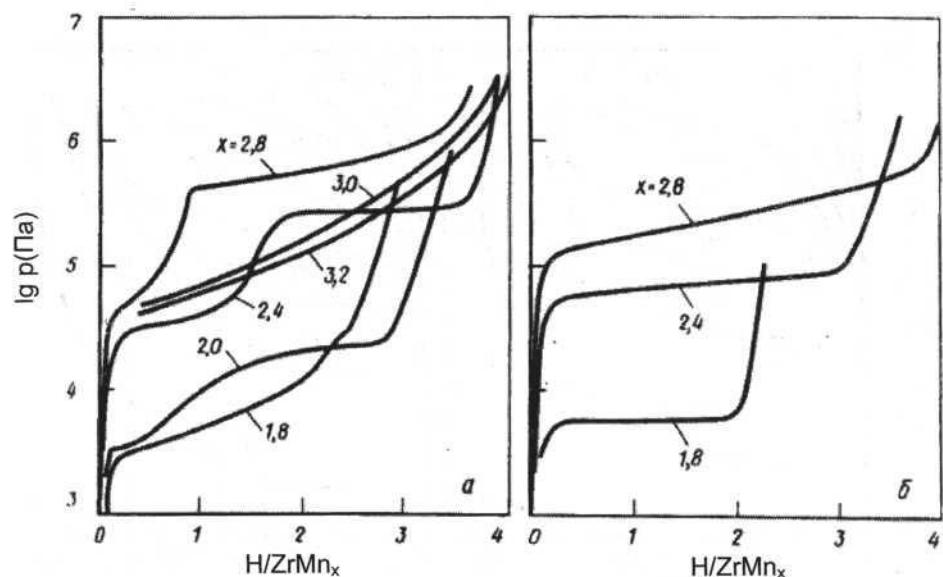


Рис. 2.4.1.6. Изотермы растворимости водорода при температуре 323 К в литых (а) и отожженных (б) сплавах $ZrMn_x$ [2, с. 129]

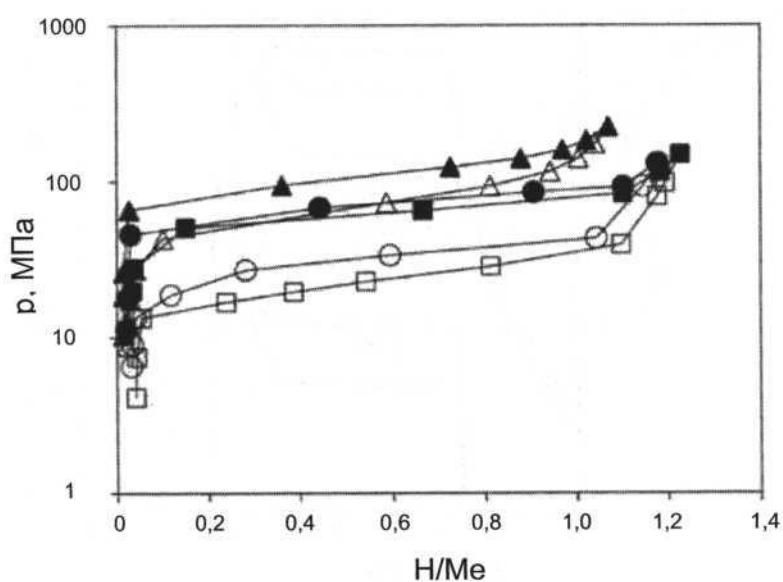


Рис. 2.4.1.7. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrFe_x$. Сорбция и десорбция при температуре 295 К [5]. Значения x : 2,5 (\blacktriangle , Δ); 2,0 (\bullet , \circ); 1,9 (\blacksquare , \square)

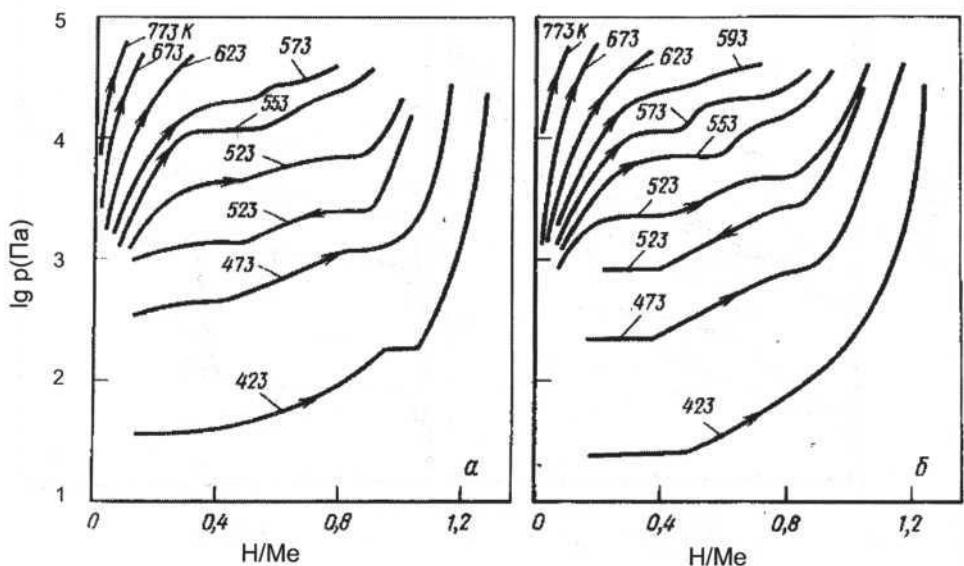


Рис. 2.4.1.8. Изотермы растворимости водорода в сплавах ZrCo (а) и ZrCo_{0,84}Ni_{0,16} (б). Сорбция (→) и десорбция (←) 423–773 К [1, с. 261; 2, с. 133]

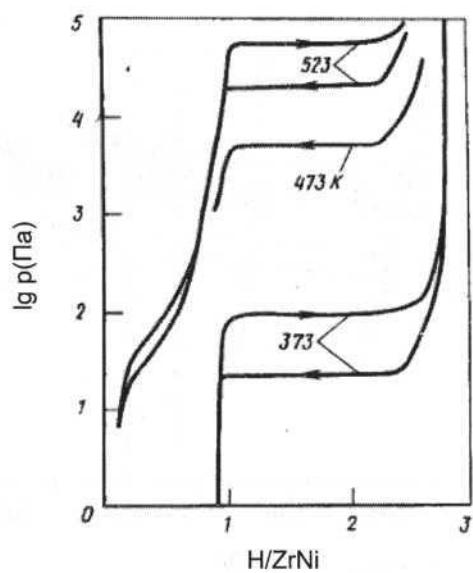


Рис. 2.4.1.9. Изотермы растворимости водорода в сплаве ZrNi. Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах 373, 473 и 523 К [2, с. 134]

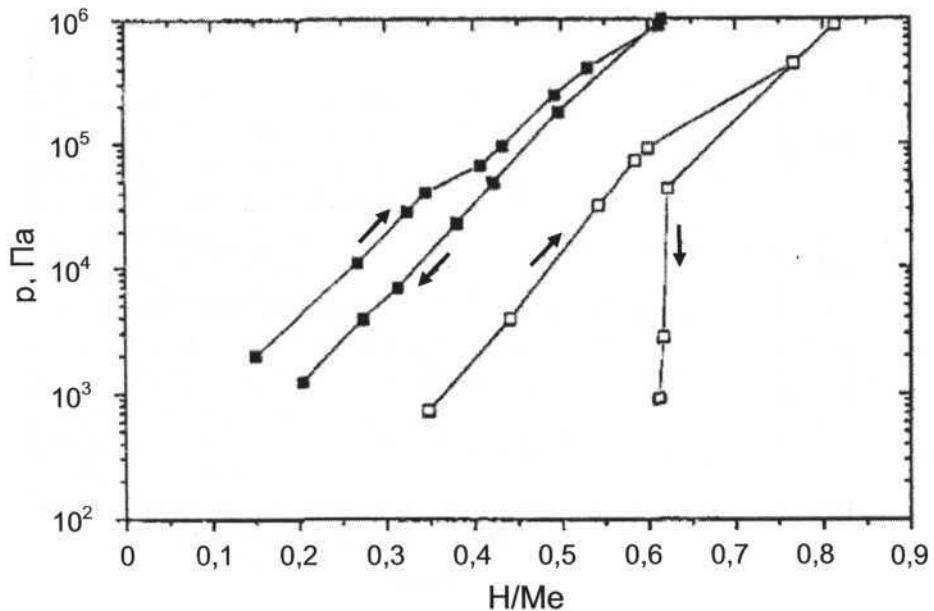


Рис. 2.4.1.10. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr_{8,85}Ni_{11,15}. Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах, °С: ■ – 100, □ – 200 [6]

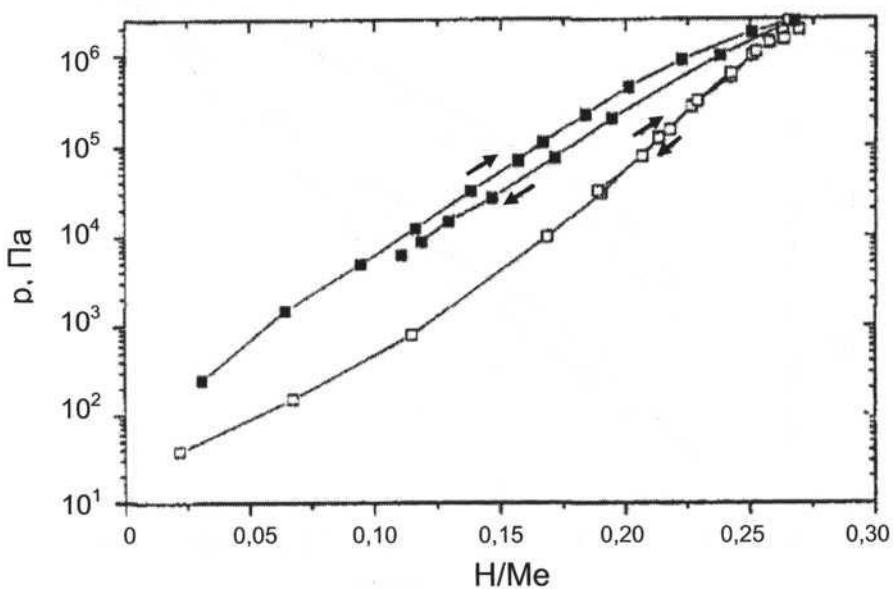


Рис. 2.4.1.11. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr₂Ni₇. Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах, °С: □ – 25, ■ – 80 [6]

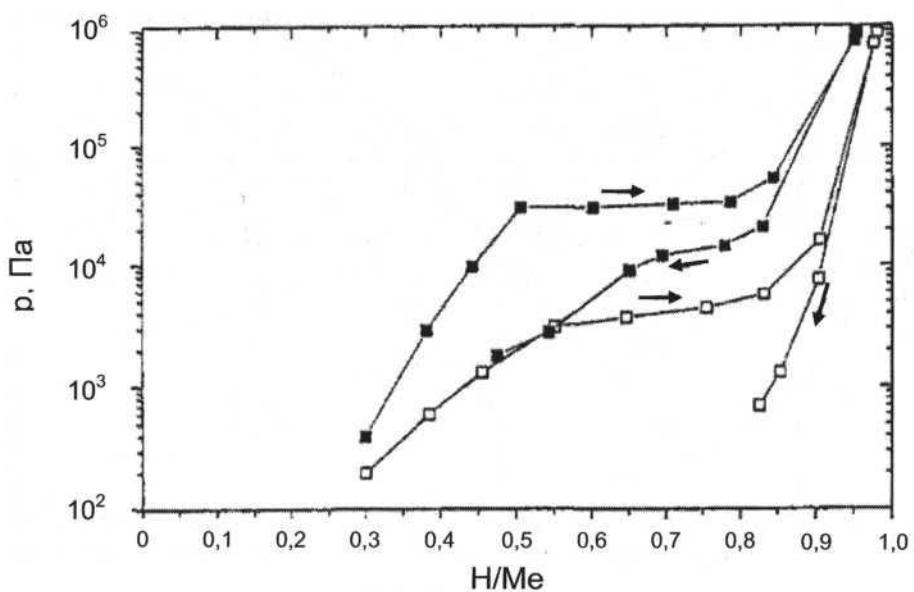


Рис. 2.4.1.12. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr₇Ni₁₀. Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах, °C: □ – 25, ■ – 80 [6]

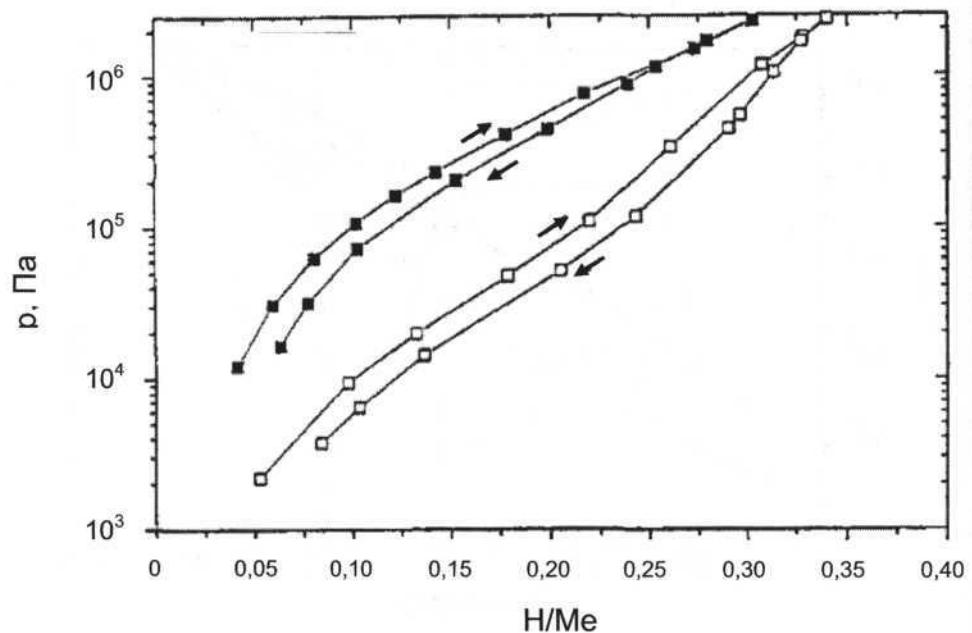


Рис. 2.4.1.13. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr₈Ni₂₁. Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах, °C: □ – 25, ■ – 80 [6]

Литература

1. Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б. А. Колачев, Р. Е. Шалин, А.А. Ильин. М.: Металлургия, 1995. 384 с.
2. Гидридные системы : Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
3. Hara M., Yudou K., Kinoshita E. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, № 19. P. 12333–12337.
4. Iba H., Akiba E. // J. Alloys Compounds. 1995. Vol. 231, № 1– 2. P. 508–512.
5. Сивов Р.Б. Гидриды интерметаллических соединений титана и циркония со структурой фаз Лавеса с высоким давлением диссоциации : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М. : МГУ, 2011. 26 с.
6. Joubert J.M., Latroche M., Percheron-Guégan A. // J. Alloys Compounds. 1995. Vol. 231. 1– 2. P. 494–497.

2.4.2. Системы водорода с трехкомпонентными сплавами циркония

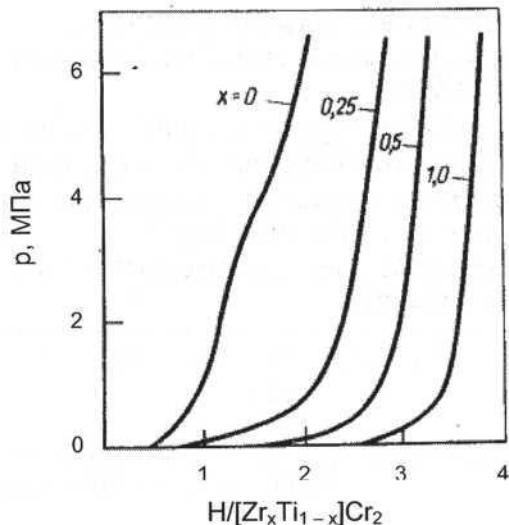


Рис. 2.4.2.1. Изотермы растворимости водорода в сплавах $[Zr_xTi_{1-x}]Cr_2$. Десорбция при температуре 298 К [1, с. 123]

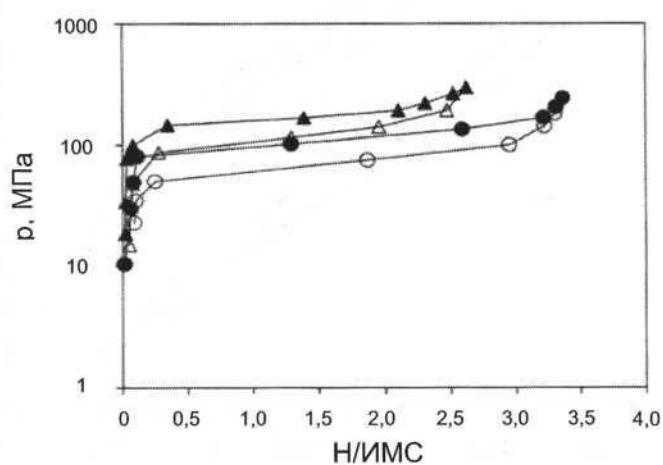


Рис. 2.4.2.2. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{1-x}Ti_xFe_2$. Сорбция и десорбция при температуре 295 К [2]. Значения x: \blacktriangle – 0,4 (сорбция); Δ – 0,4 (десорбция); \bullet – 0,2 (сорбция); \circ – 0,2 (десорбция)

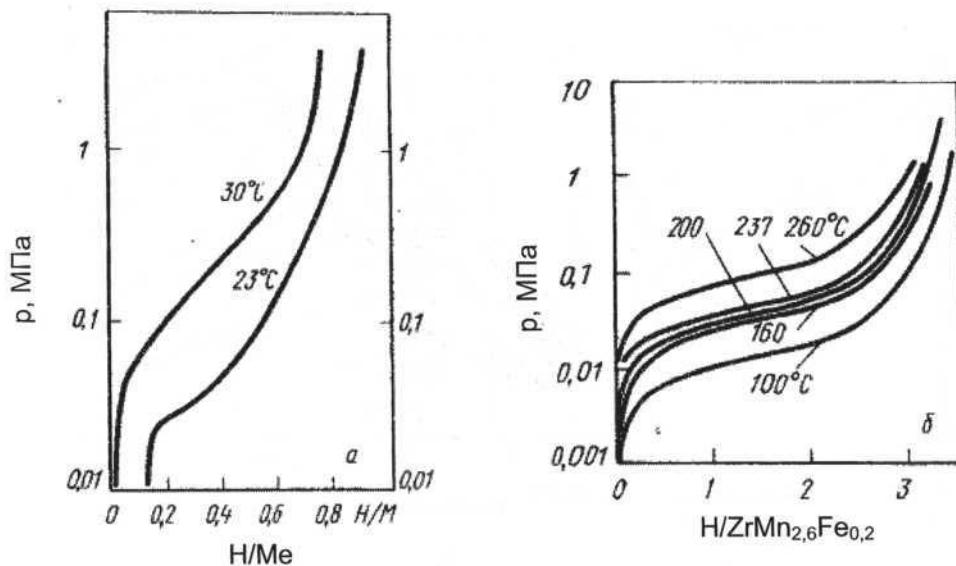


Рис. 2.4.2.3. Изотермы растворимости водорода в сплавах: а – $\text{ZrMn}_2\text{Fe}_{0.8}$ [3]; б – $\text{ZrMn}_{2.6}\text{Fe}_{0.2}$ [4]

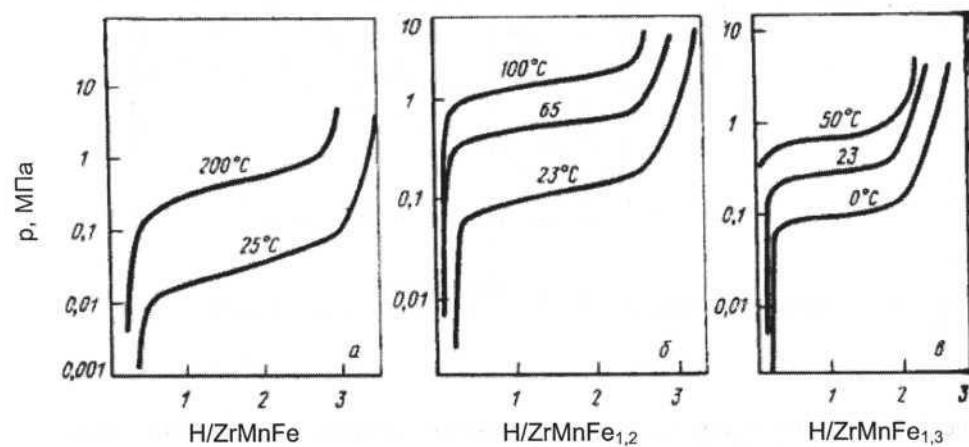
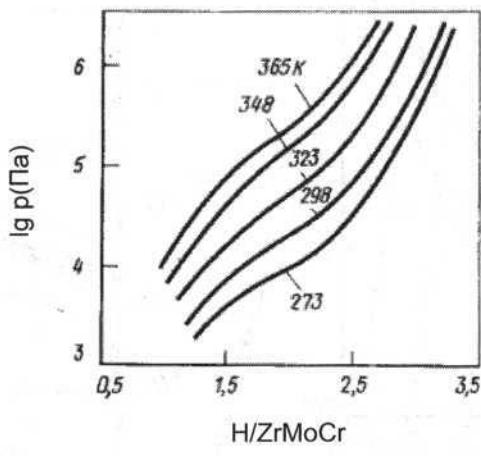
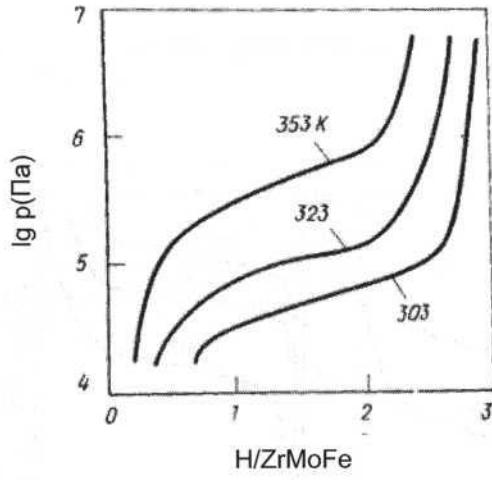


Рис. 2.4.2.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах ZrMnFe (а), $\text{ZrMnFe}_{1.2}$ (б) и $\text{ZrMnFe}_{1.3}$ (в) [5, с. 274; 6; 7]



a)



б)

Рис. 2.4.2.5. Изотермы растворимости водорода в сплавах: (а) – ZrMoCr (десорбция при температурах 273–365 К) [1, с. 127]; (б) – ZrMoFe (десорбция при температурах 303, 323 и 353 К)[1, с. 128]

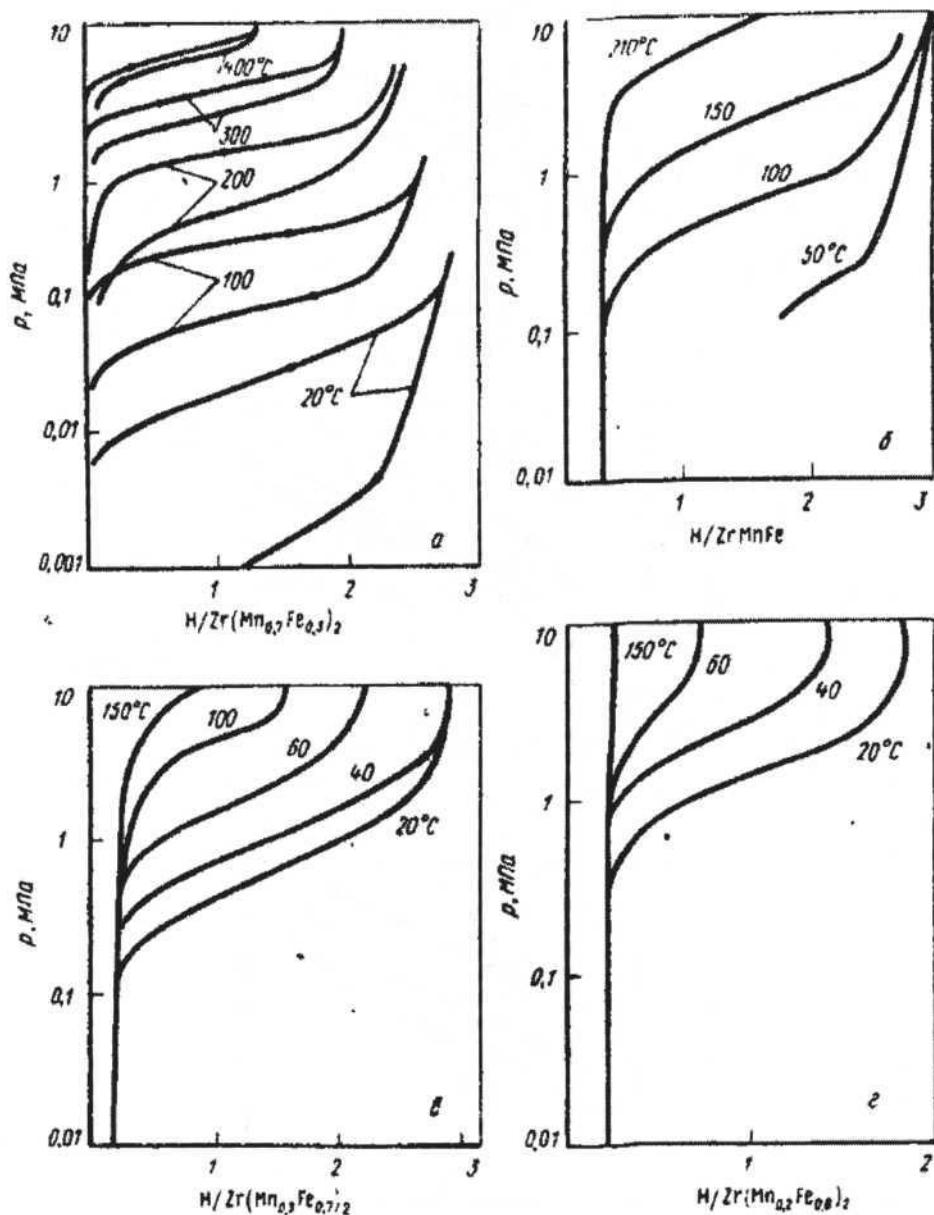


Рис. 2.4.2.6. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Zr}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$: (a) – $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})_2$; (б) – $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2$; (в) – $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7})_2$; (г) – $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_2$ [5, с. 275]

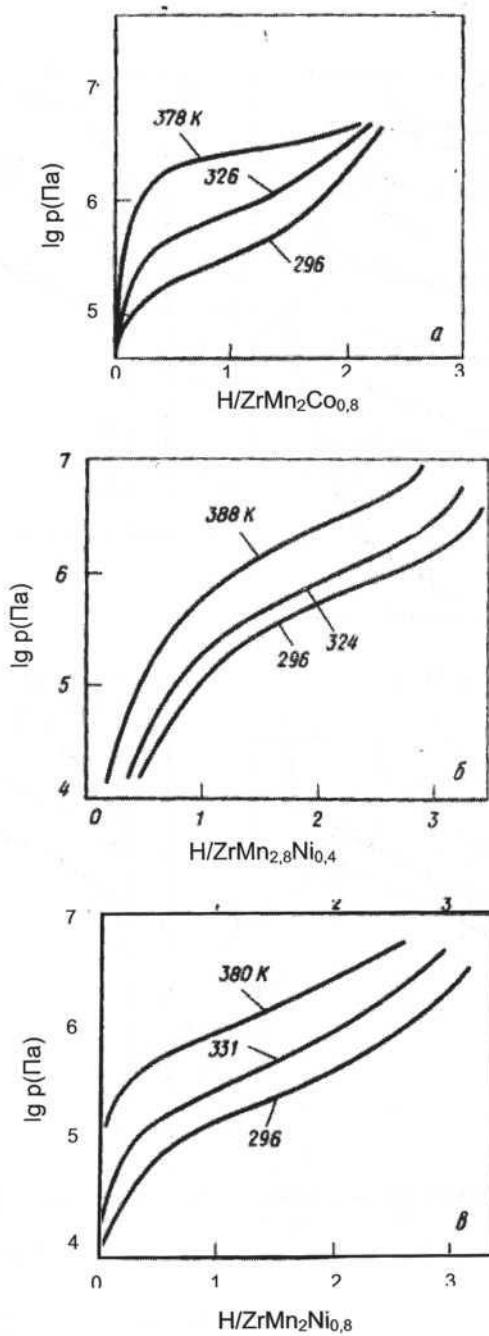


Рис. 2.4.2.7. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrMn_2Co_{0.8}$ (а), $ZrMn_2Ni_{0.4}$ (б) и $ZrMn_2Ni_{0.8}$ (в) [1, с. 131]

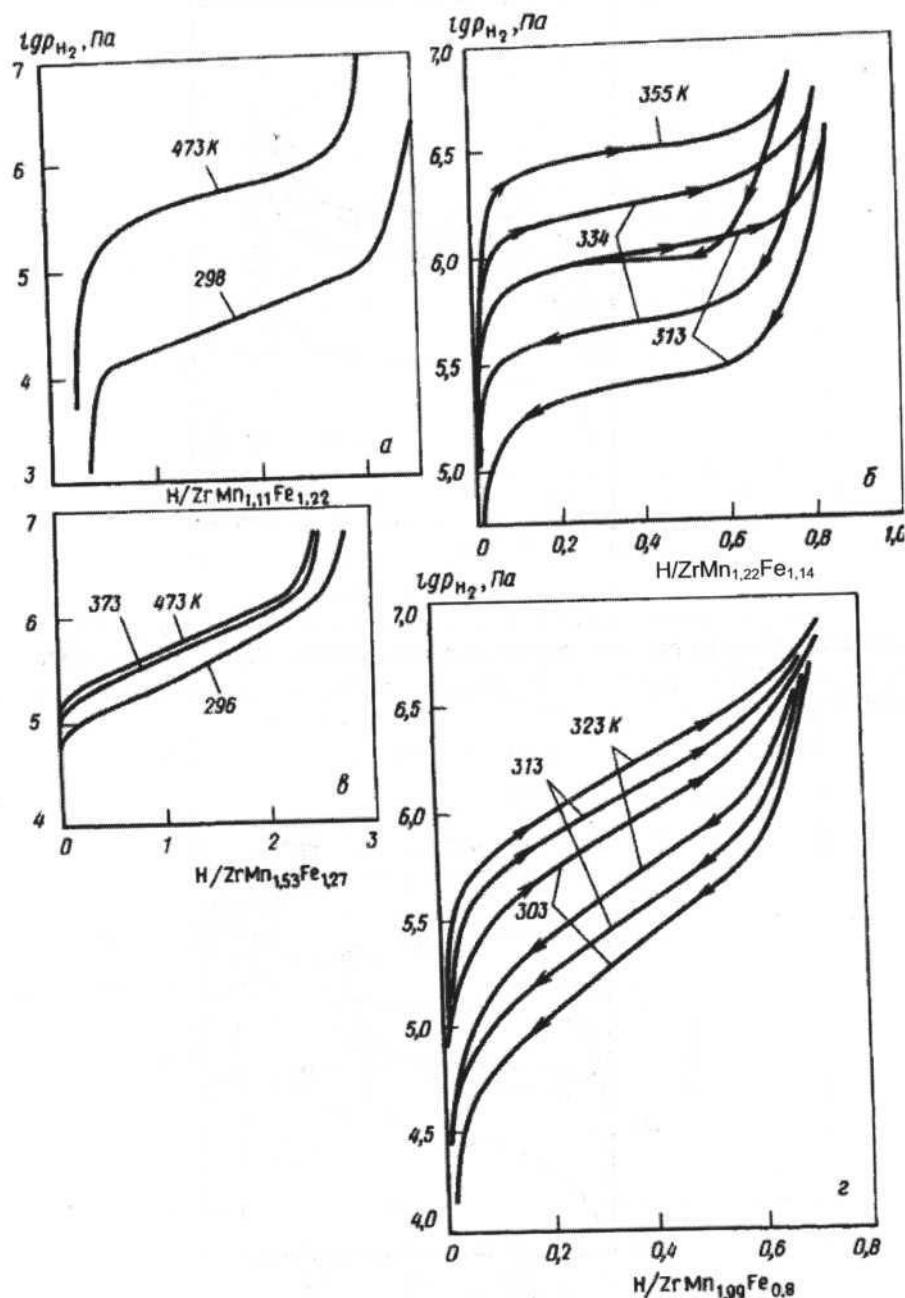


Рис. 2.4.2.8. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrMn_{1.11}Fe_{1.22}$ (*а*), $ZrMn_{1.22}Fe_{1.14}$ (*б*), $ZrMn_{1.53}Fe_{1.27}$ (*в*) и $ZrMn_{1.99}Fe_{0.8}$ (*г*). Сорбция (→) и десорбция (←) [1, с. 130]

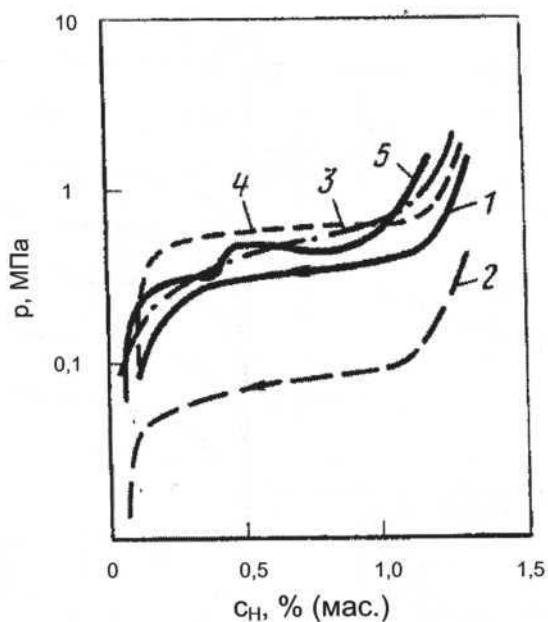


Рис. 2.4.2.9. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrMn_{1-x}B_x$: 1 – $ZrMn_2$; 2 – $ZrMn_{1,8}V_{0,2}$; 3 – $ZrMn_{1,8}Fe_{0,2}$; 4 – $ZrMn_{1,8}Co_{0,2}$; 5 – $ZrMn_{1,8}Ni_{0,2}$. Десорбция при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5, с. 275]

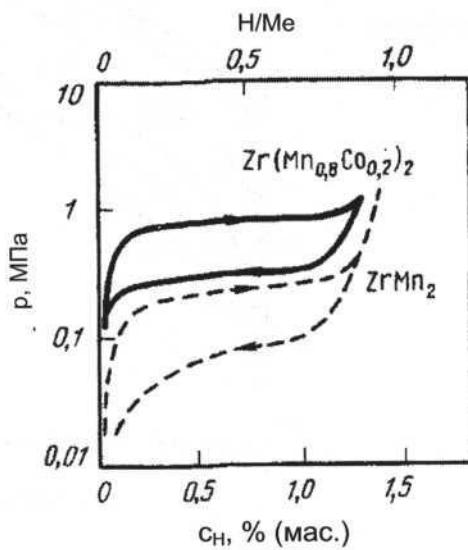


Рис. 2.4.2.10. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrMn_2$ и $Zr(Mn_{0,8}Co_{0,2})_2$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5, с. 275]

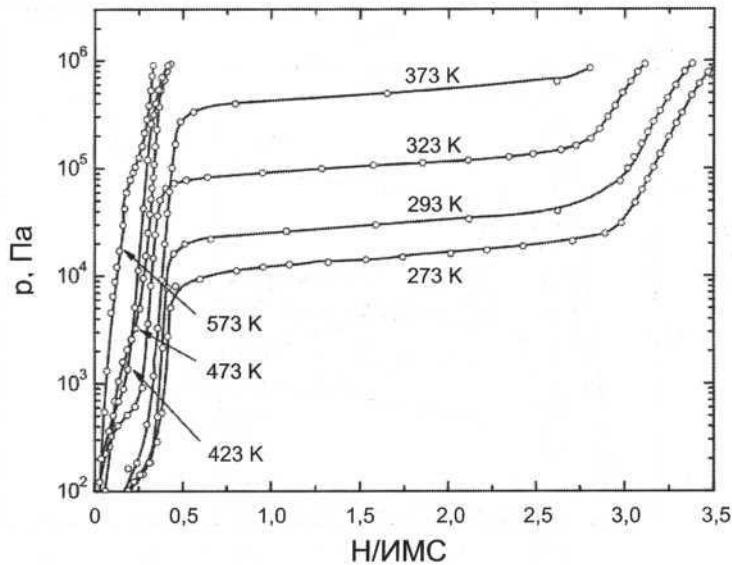


Рис. 2.4.2.11. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr(Mn_{0,7}Co_{0,3})₂ [8]

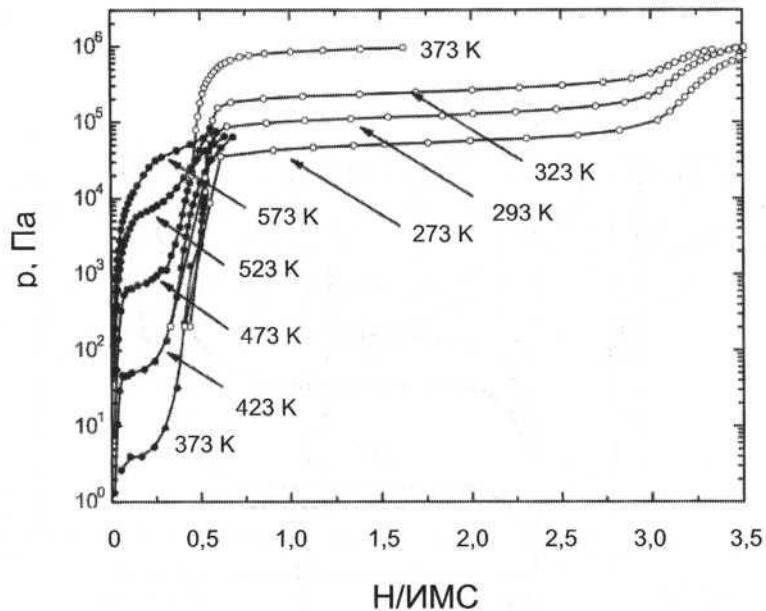


Рис. 2.4.2.12. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr(Mn_{0,6}Co_{0,4})₂ [8]. Данные получены с использованием двух экспериментальных установок, предназначенных для измерений в области низких (●) и повышенных (○) давлений

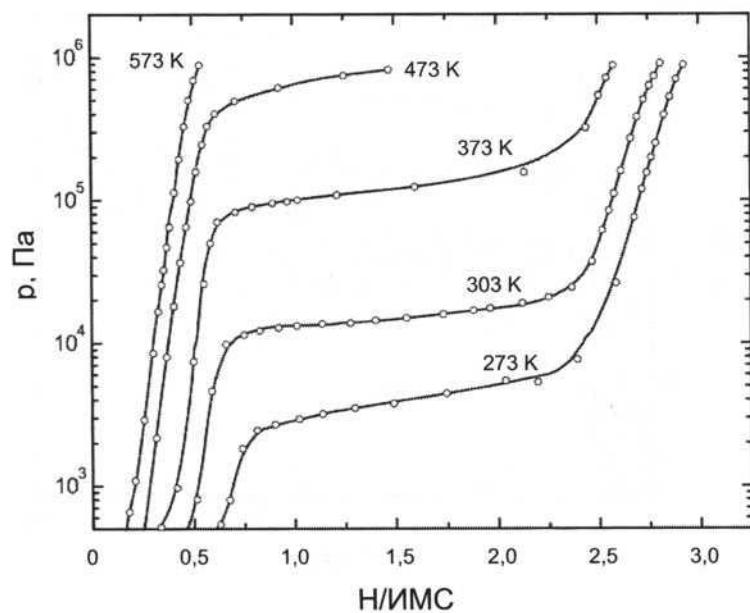


Рис. 2.4.2.13. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr(Mn_{0,8}Co_{0,2})₂ [8]

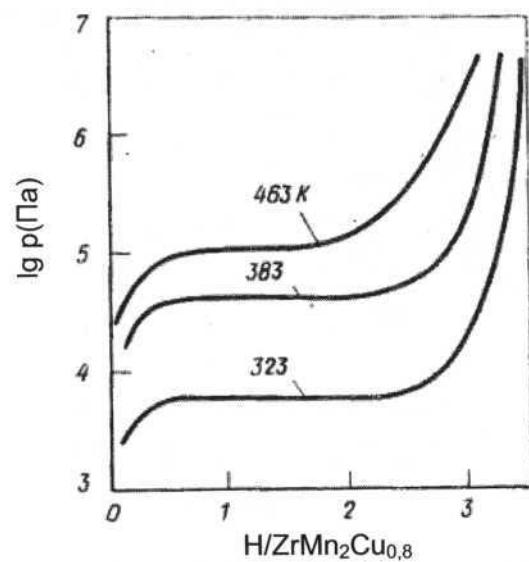


Рис. 2.4.2.14. Изотермы растворимости водорода в сплаве ZrMn₂Cu_{0,8} [1, с. 129]

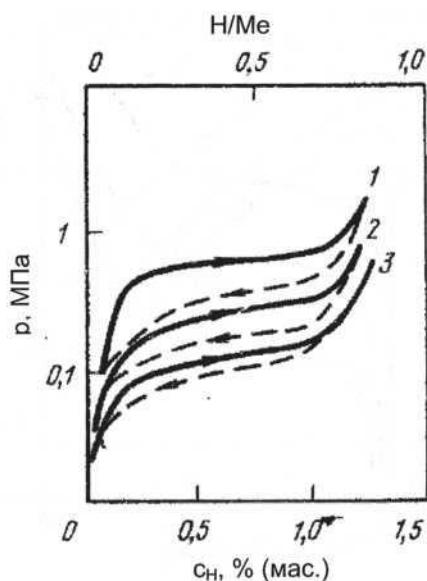


Рис. 2.4.2.15. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr(Mn_{1-x}Vx)_2$: 1 – $ZrMn_2$; 2 – $ZrMn_{1,9}V_{0,1}$; 3 – $ZrMn_{1,8}V_{0,2}$. Сорбция → и десорбция ← при температуре 200 °C [5, с. 276]

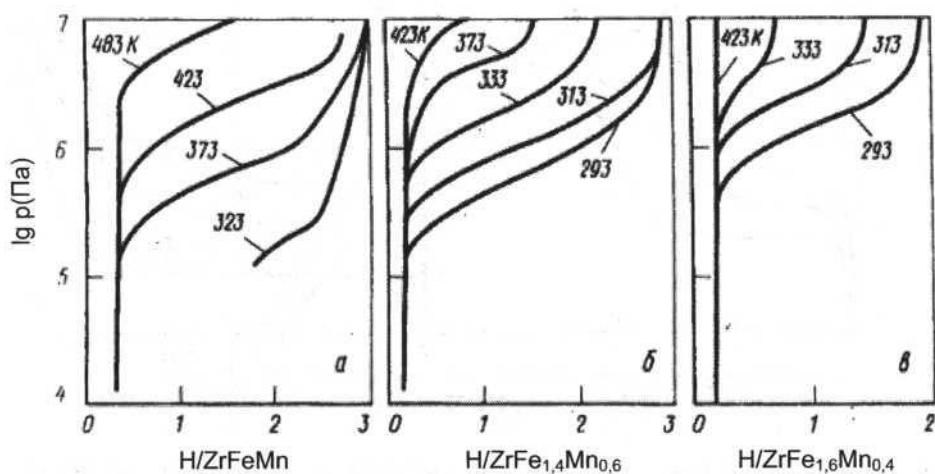


Рис. 2.4.2.16. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrFeMn$ (а), $ZrFe_{1,4}Mn_{0,6}$ (б) и $ZrFe_{1,6}Mn_{0,4}$ (в) [1, с. 133]

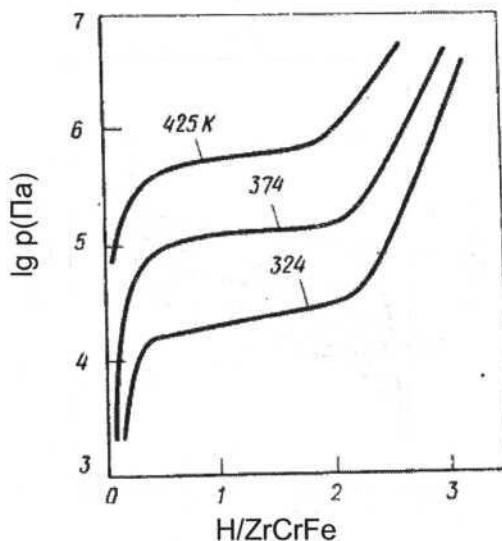


Рис. 2.4.2.17. Изотермы растворимости водорода в сплаве ZrCrFe [1, с. 124]

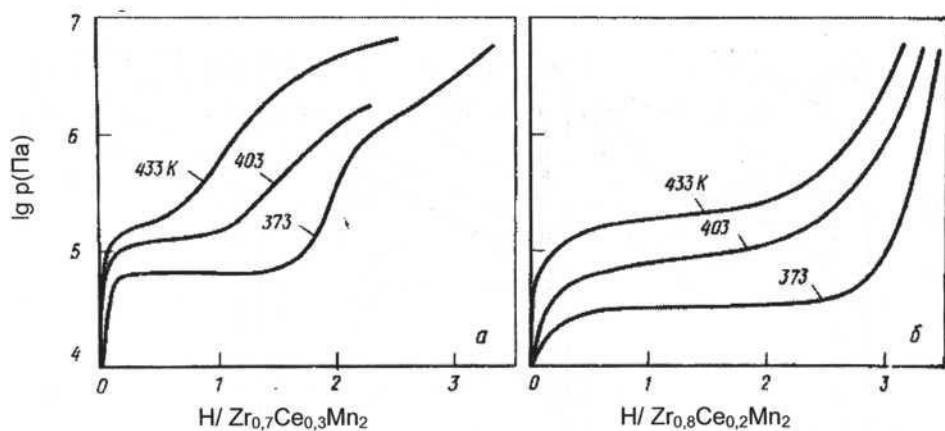


Рис. 2.4.2.18. Изотермы растворимости водорода в сплавах Zr_{0,7}Ce_{0,3}Mn₂ (а) и Zr_{0,8}Ce_{0,2}Mn₂ (б). Десорбция при температурах 373, 403 и 433 K [1, с. 120]

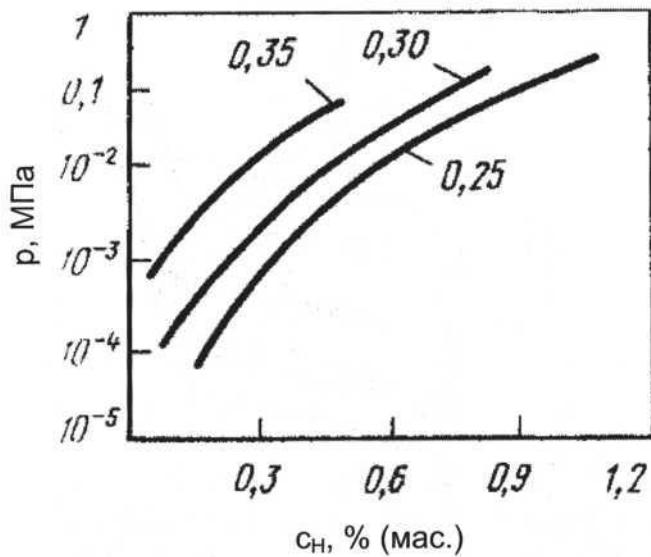


Рис. 2.4.2.19. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ при температуре $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5, с. 279]. Числа у кривых – значения x

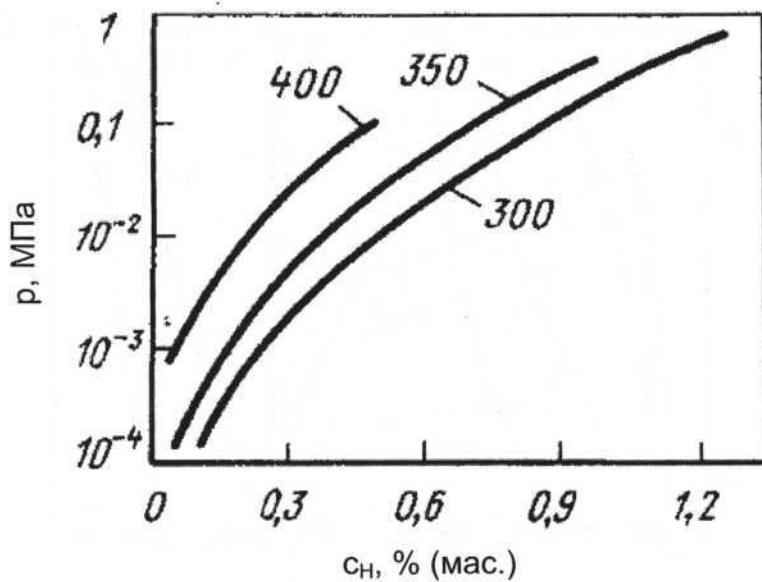


Рис. 2.4.2.20. Изотермы растворимости водорода в сплаве $ZrV_{1,3}Fe_{0,7}$ [5, с. 279]. Числа у кривых – значения температуры, $^{\circ}\text{C}$

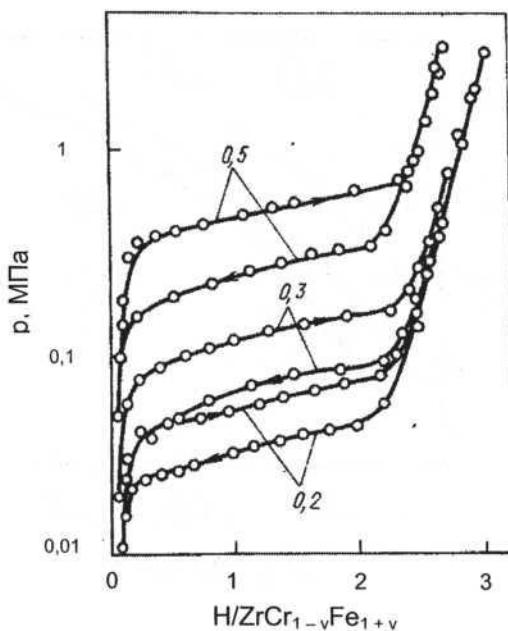


Рис. 2.4.2.21. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrCr_{1-y}Fe_{1+y}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5, с. 263]

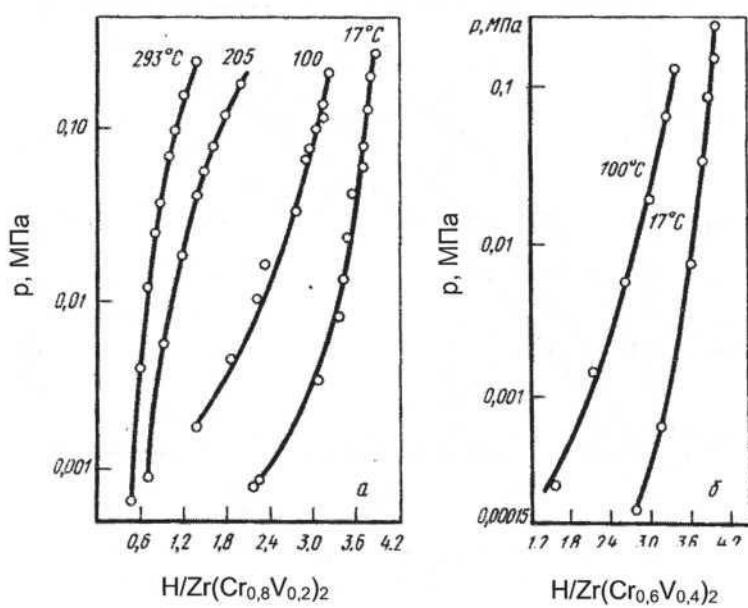


Рис. 2.4.2.22. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr(Cr_{1-x}V_x)_2$: (а) – $Zr(Cr_{0,8}V_{0,2})_2$; (б) – $Zr(Cr_{0,6}V_{0,4})_2$ [5, с. 265]

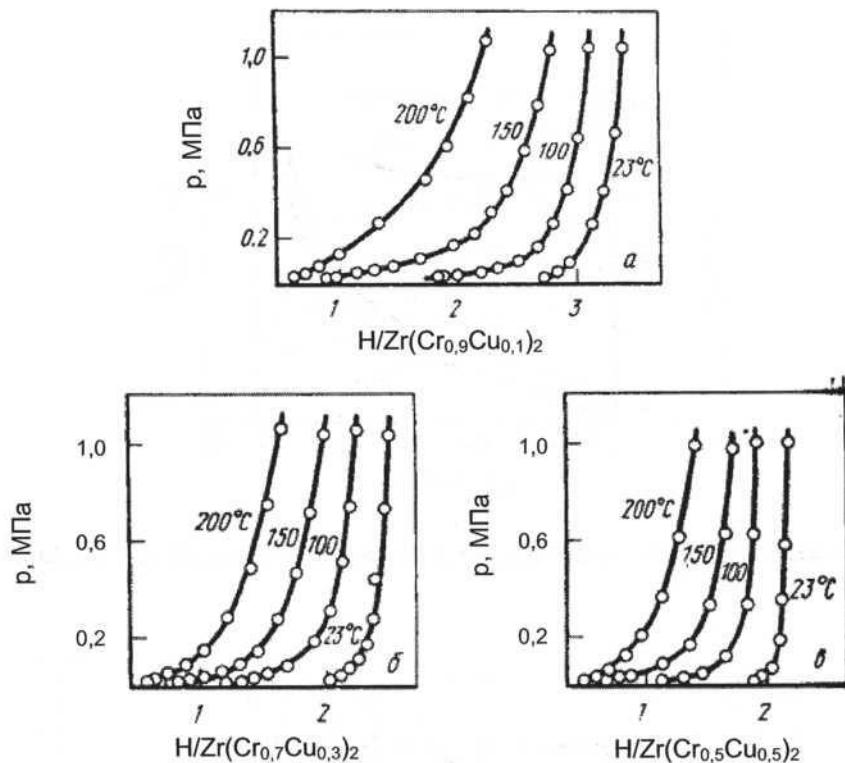


Рис. 2.4.2.23. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr(Cr_{1-x}Cu_x)_2$: (а) – $Zr(Cr_{0.9}Cu_{0.1})_2$; (б) – $Zr(Cr_{0.7}Cu_{0.3})_2$; (в) – $Zr(Cr_{0.5}Cu_{0.5})_2$ [9]

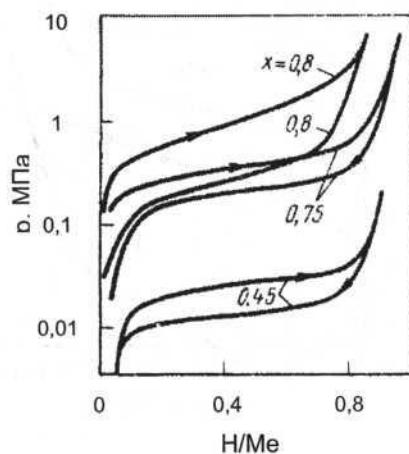


Рис. 2.4.2.24. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 20 °C [5, с. 262]

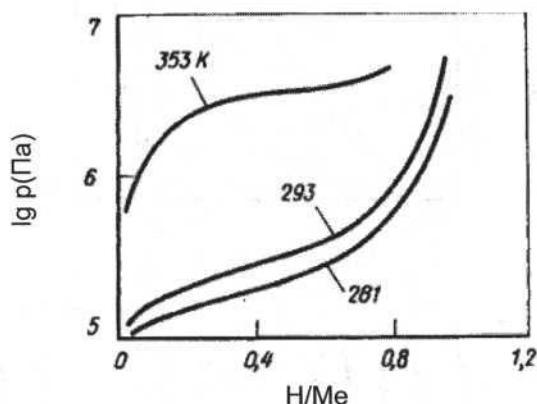


Рис. 2.4.2.25. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr(Fe_{0,7}Cr_{0,3})₂ [1, с. 132]

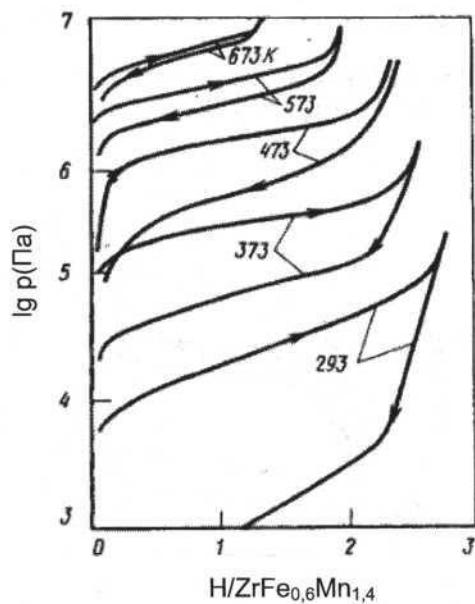


Рис. 2.4.2.26. Изотермы растворимости водорода в сплаве ZrFe_{0,6}Mn_{1,4}. Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах 293–673 К [1, с. 132]

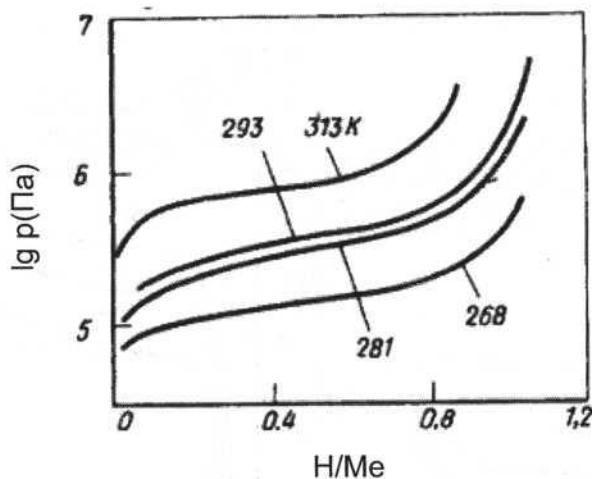


Рис. 2.4.2.27. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr(Fe_{0,75}Cr_{0,25})₂ [1, с. 132]

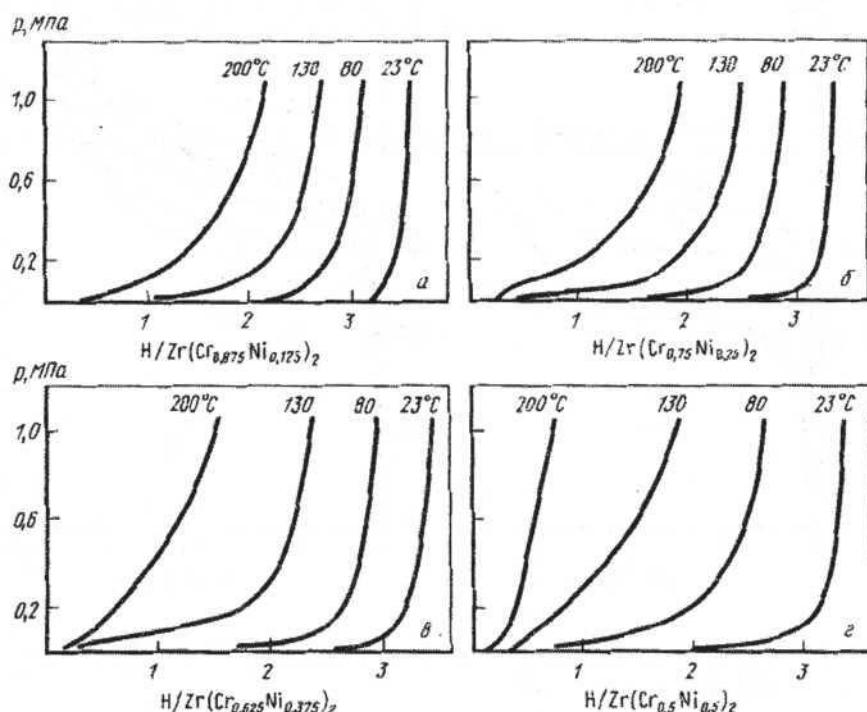


Рис. 2.4.2.28. Изотермы растворимости водорода в сплавах Zr(Cr_{1-x}Ni_x)₂: (a) — Zr(Cr_{0,875}Ni_{0,125})₂; (б) — Zr(Cr_{0,75}Ni_{0,25})₂; (в) — Zr(Cr_{0,625}Ni_{0,375})₂; (г) — Zr(Cr_{0,5}Ni_{0,5})₂. Десорбция при температурах 23–200 °C [5, с. 264]

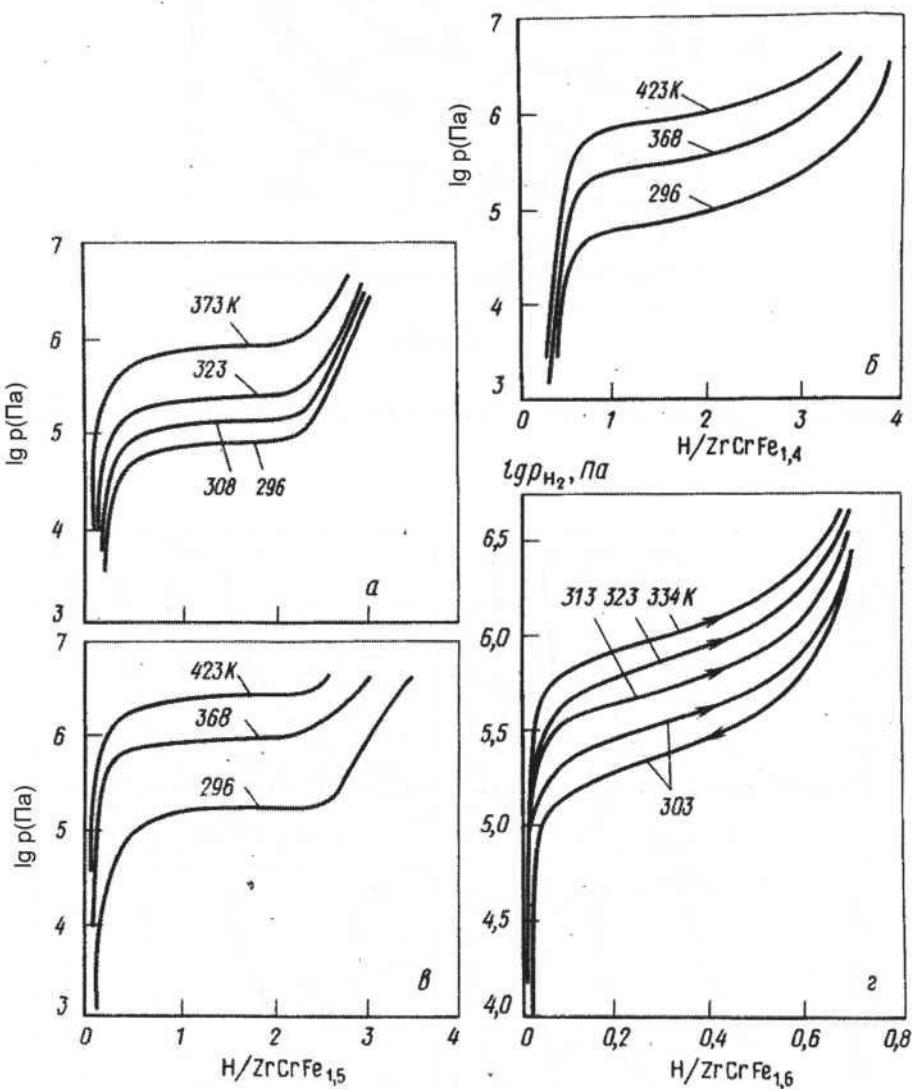


Рис. 2.4.2.29. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{ZrCr}_{0,6}\text{Fe}_{1,4}$ (а), $\text{ZrCrFe}_{1,4}$ (б), $\text{ZrCrFe}_{1,5}$ (в) и $\text{ZrCrFe}_{1,6}$ (г) [1, с. 125]

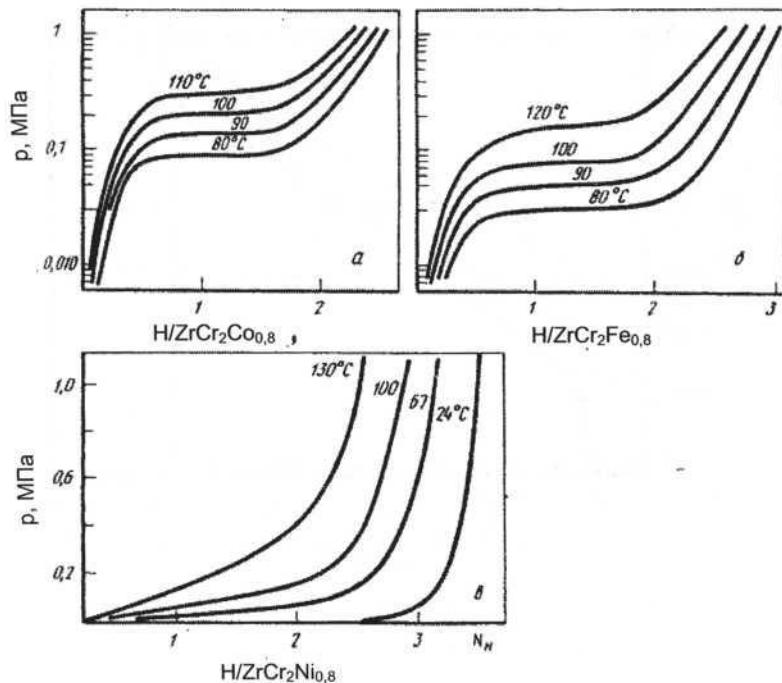


Рис. 2.4.2.30. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrCr_2T_{0.8}$, где T – Co (а), Fe(б),Ni (в). Десорбция [5, с. 265]

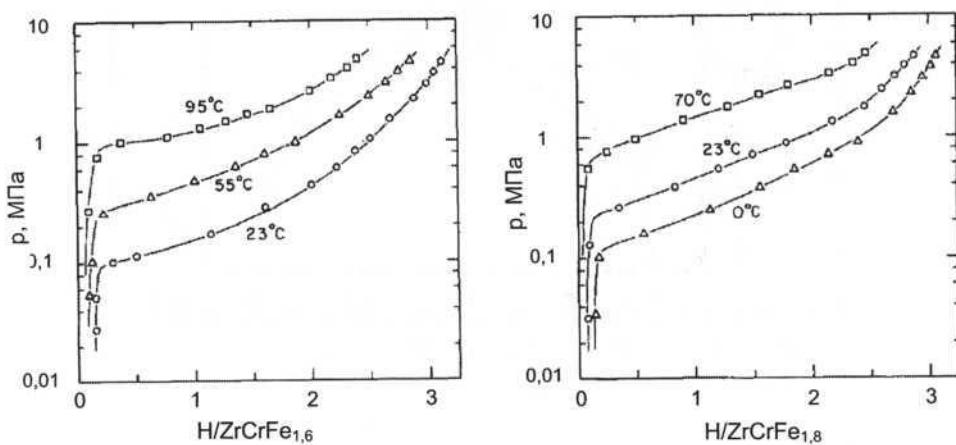
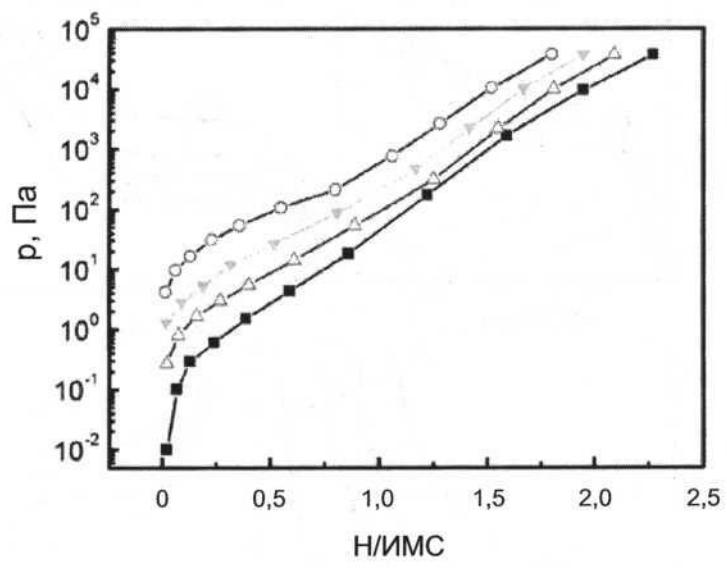
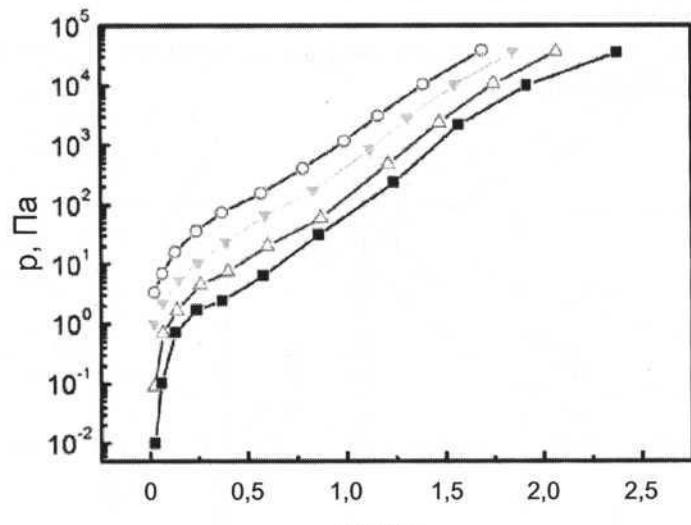


Рис. 2.4.2.31. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrCrFe_{1.6}$ (а) [10, 11] и $ZrCrFe_{1.8}$ (б) [11]

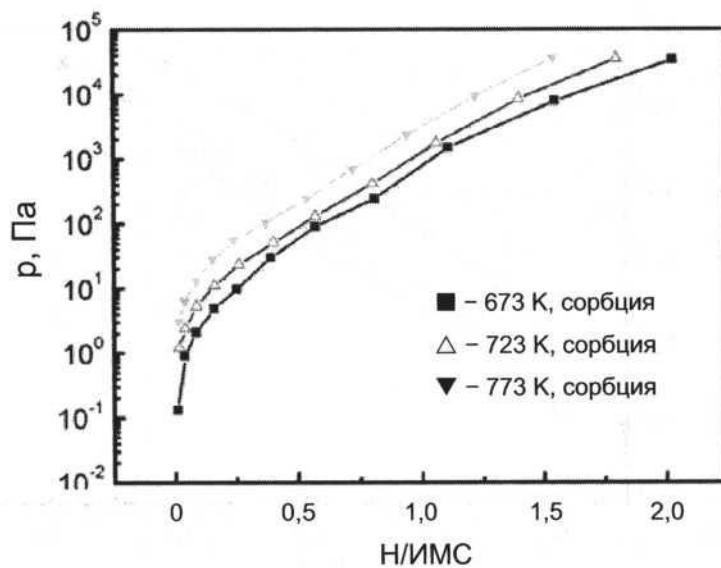


a)

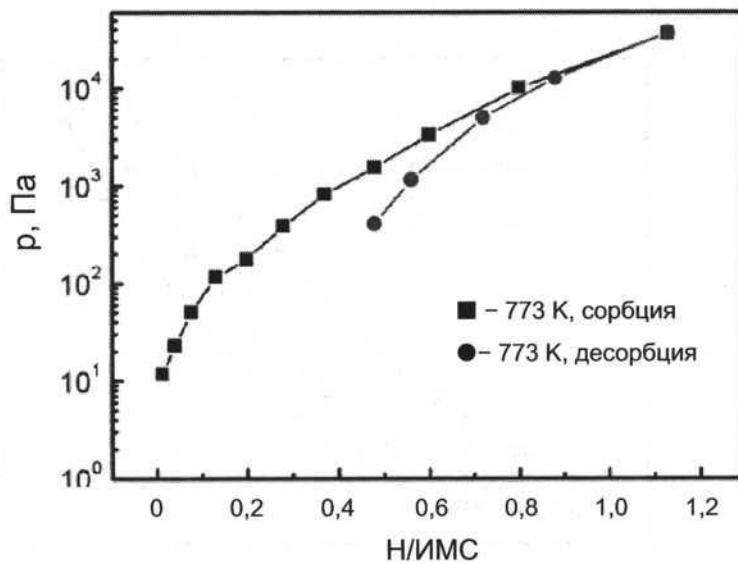


б)

Рис. 2.4.2.32. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Zr}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$. Сорбция при температурах, К: ■ – 673, Δ – 723, ▼ – 773, ○ – 823 [12]. Значения x: (а) – 0,05; (б) – 0,10



a)



б)

Рис. 2.4.2.33. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Zr}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$. Значения x :
(а) – 0,15; (б) – 0,25 [12]

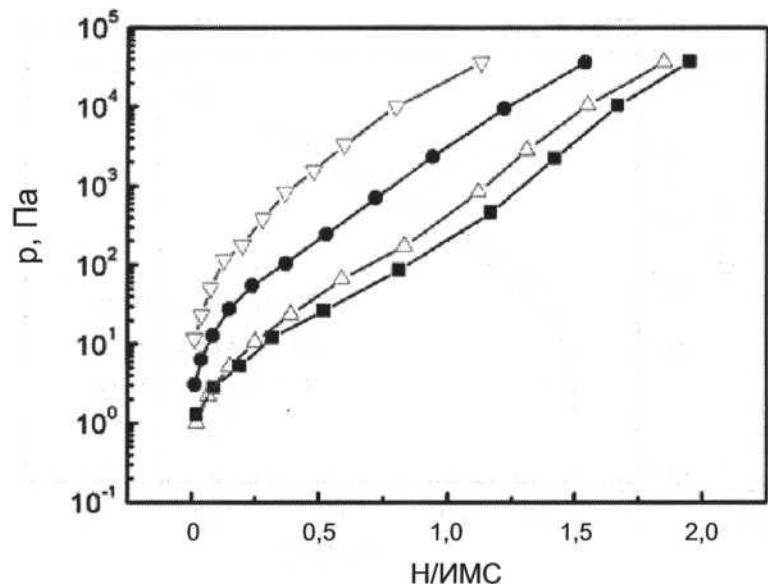


Рис. 2.4.2.34. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Zr}(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ при температуре 773 К. Значения x : ■ – 0,05; Δ – 0,10; ○ – 0,15; ▽ – 0,25 [12]

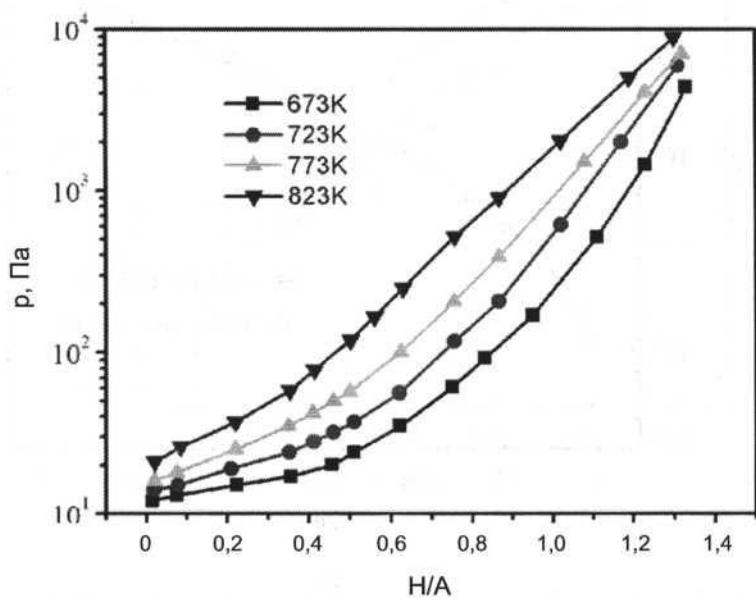
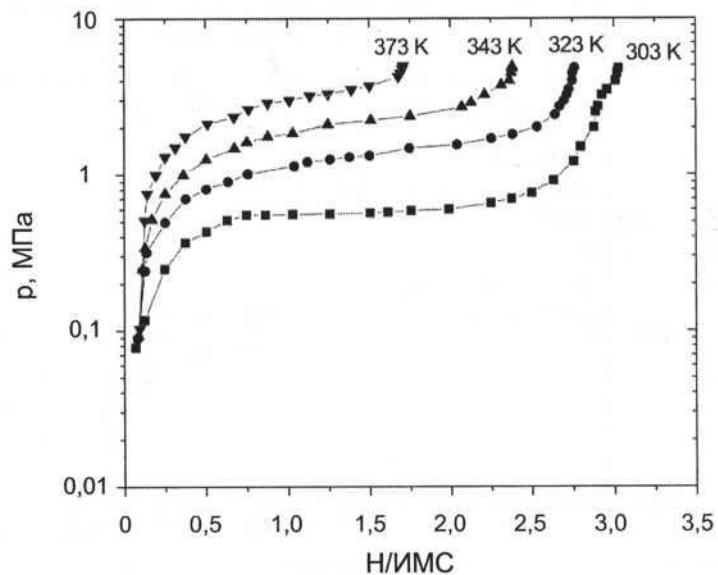
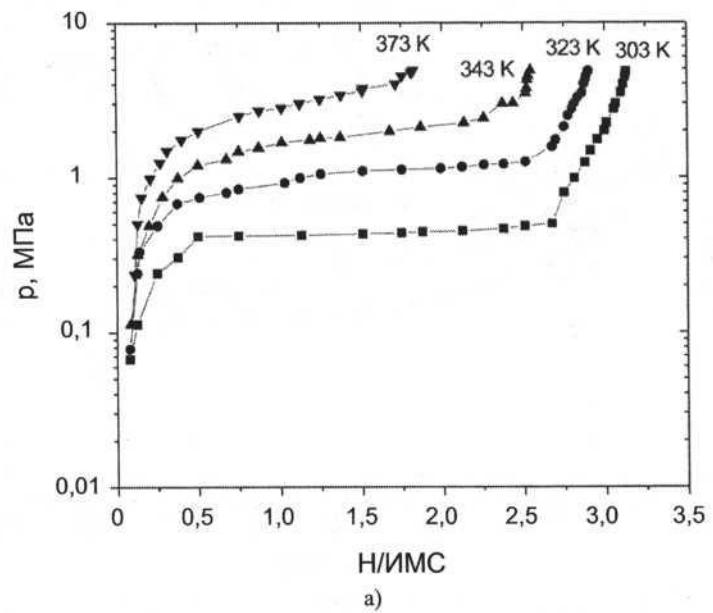
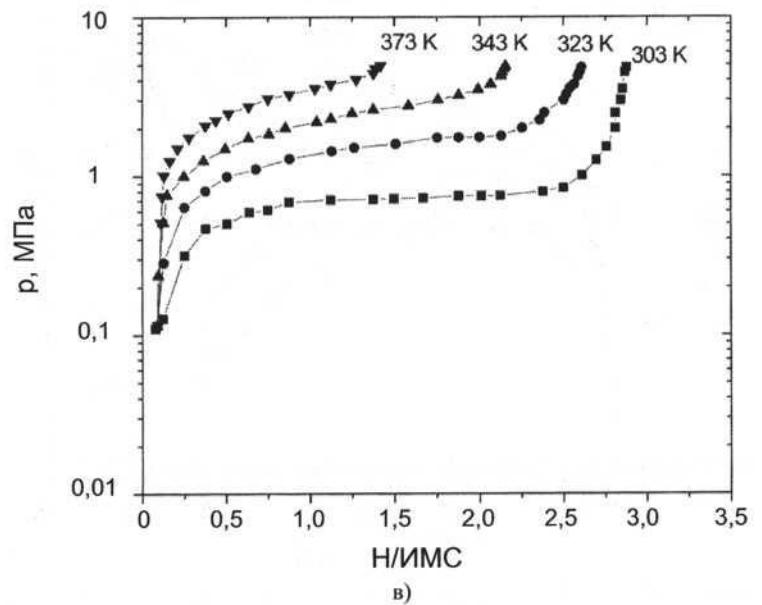


Рис. 2.4.2.35. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{ZrTi}_{0,2}\text{V}_{1,8}$. Сорбция при температурах 673–823 К: ■ – 673 K, ● – 723 K, ▲ – 773 K, ▼ – 823 K [13]

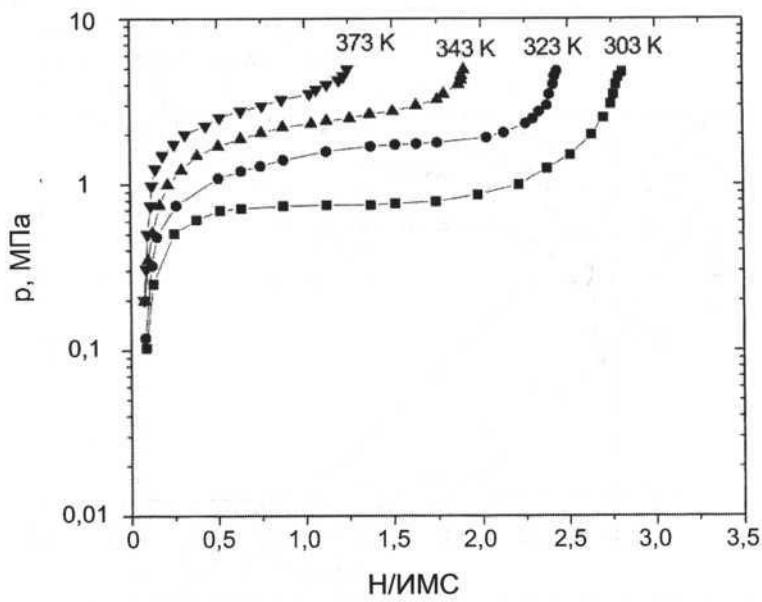


б)

Рис. 2.4.2.36. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{1-x}Cr_xFe_2$. Сорбция при температурах 303–373 К. Значения x : (а) – 0,2; (б) – 0,3; (в) – 0,4; (г) – 0,5 [14]



в)



р)

Рис. 2.4.2.36 (окончание)

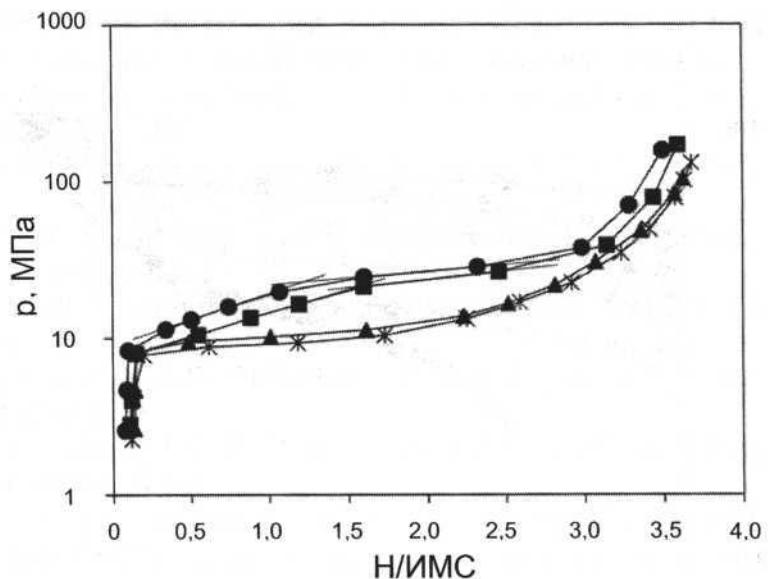


Рис. 2.4.2.37. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrFe_{2-x}Ni_x$. Десорбция при температуре 295 К. Значения x : ● – 0,2; ■ – 0,4; ▲ – 0,6; * – 0,8 [2]

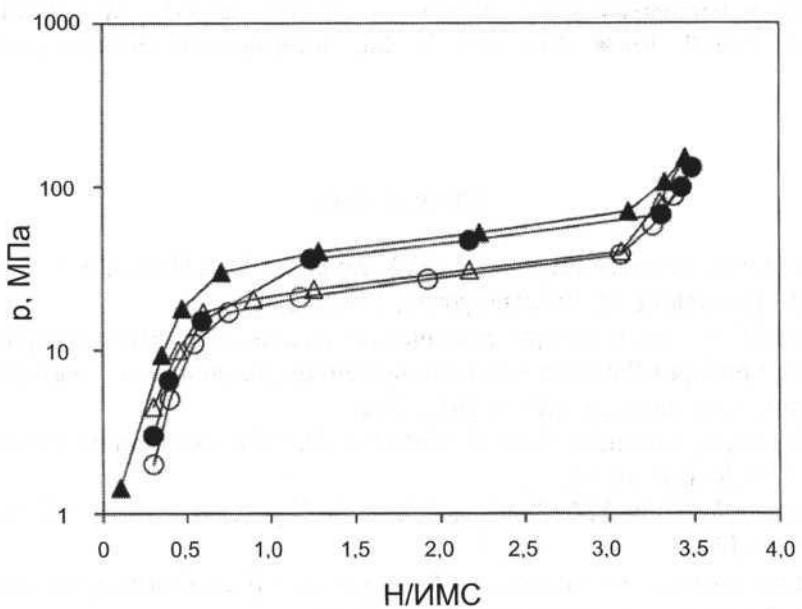


Рис. 2.4.2.38. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{0,9}Y_{0,1}Fe_2$ (● – сорбция, ○ – десорбция) и $Zr_{0,9}Dy_{0,1}Fe_2$ (▲ – сорбция, Δ – десорбция) при температуре 295 К [2]

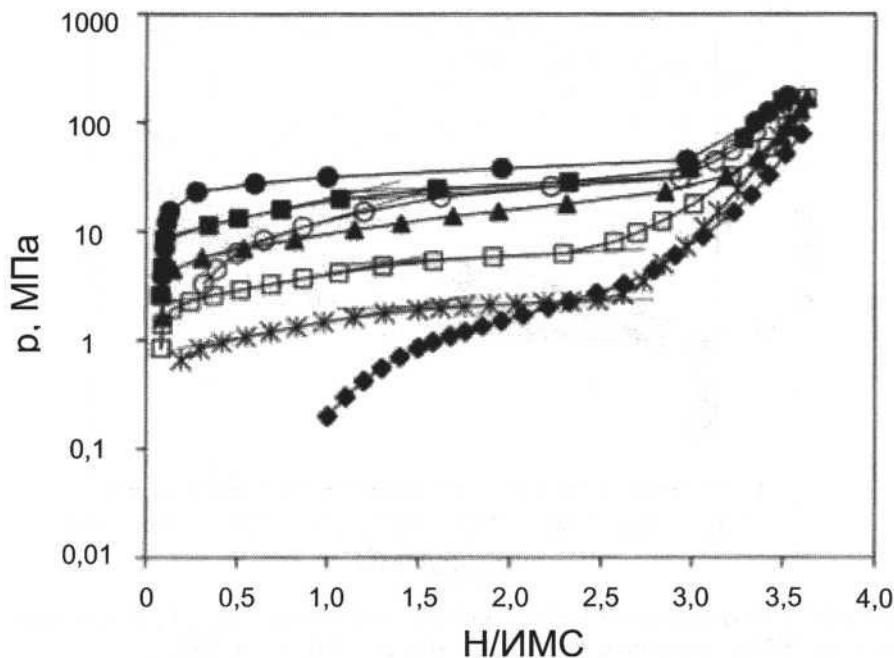


Рис. 2.4.2.39. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrFe_{1,8}M_{0,2}$; где М: ♦ – В, □ – Cr, ▲ – Mn, ● – Co, ■ – Ni, ○ – Cu, * – Mo. Десорбция при температуре 295 К [2]

Литература

1. Гидридные системы : Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
2. Сивов Р.Б. Гидриды интерметаллических соединений титана и циркония со структурой фаз Лавеса с высоким давлением диссоциации : Автореф. дис. ...канд. хим. наук. М. : МГУ, 2011. 26 с.
3. Uchida M., Bjurström H., Suda S., Matsubara Y. // J. Less Common Metals. 1986. Vol. 119, № 1. P. 63–74.
4. Pourarian F., Sinha V.K., Wallace W.E. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86, № 25. P. 4956–4958.
5. Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б. А. Колачев, Р. Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
6. Fujii H., Sinha V.K., Pourarian F., Wallace W.E. // J. Less Common Metals. 1982. Vol. 85. P. 43–54.

-
7. Pat. 4567032 US. IPC C01B3/00, C01B6/24, C22C30/00, U.S. Cl.423/644, 420/900, 420/581. Zirconium-manganese-iron alloys/ Wallace W.E., Yu G.Y.; Koppers Company, Inc. № US 06/741,580; 05.06.85; publ. 28.01.86.
 8. Hara M., Yudou K., Kinoshita E. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, № 19. P. 12333–12337.
 9. Drašner A., Blažina Z. // J. Less Common Metals. 1991. Vol. 175, № 1. P. 103–108.
 10. Uchida M., Bjurström H., Suda S., Matsubara Y. // J. Less-Common Metals. 1986. Vol. 119, № 1. P. 63–74.
 11. Pourarian F., Wallace W.E. // J. Solid State Chemistry. 1984. Vol. 55, № 2. P. 181–192.
 12. Zhang T.B., Wang X.F., Hu R. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, № 3. P. 2328–2335.
 13. Yang X.W., Zhang T.B., Hu R. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, № 21. P. 11 981–11 985.
 14. Jain A., Jain R.K., Agarwal S., Jain I.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32, № 13. P. 2445–2449.

2.4.3. Системы водорода с четырехкомпонентными сплавами циркония

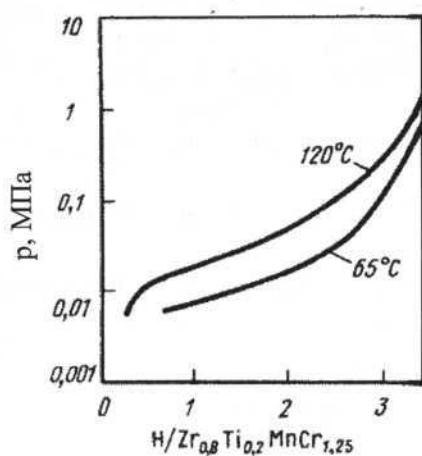


Рис. 2.4.3.1. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr_{0,8}Ti_{0,2}MnCr_{1,25} [1, с. 276]

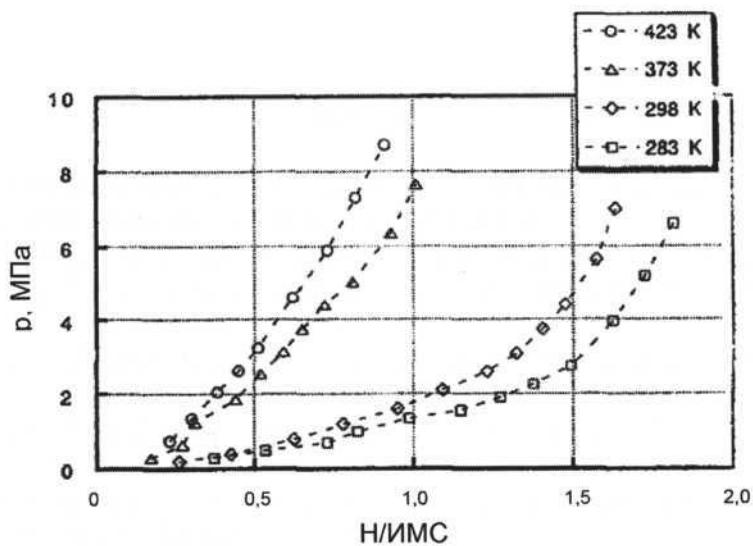


Рис. 2.4.3.2. Изотермы растворимости водорода в сплаве Ti_{0,9}Zr_{0,1}Cr_{1,4}Fe_{0,4}. Десорбция при температурах 283–423 K [2]

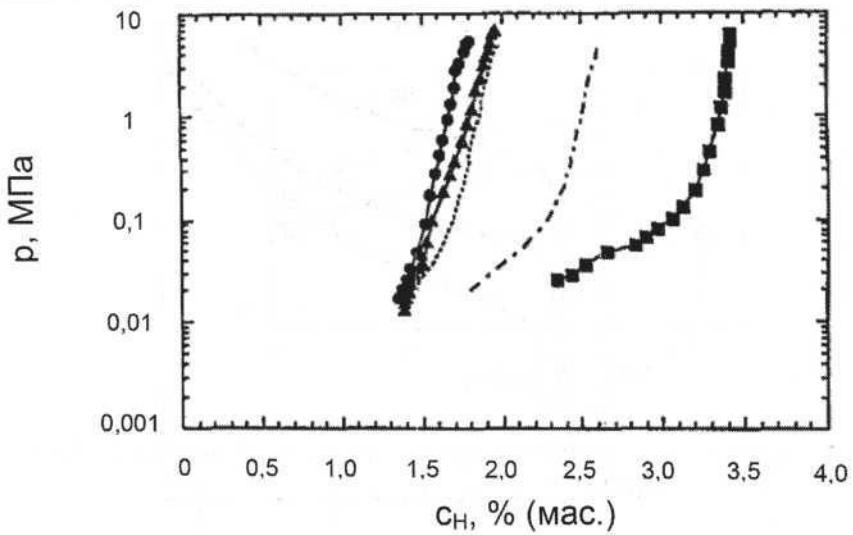


Рис. 2.4.3.3. Изотермы растворимости водорода в сплавах Zr – Ti – Mn – V: ■ – TiV_2 , ▲ – $Zr_{0,5}Ti_{0,5}MnV$, ● – $ZrMn_2$. Десорбция при температуре 373 К. – – – и ····· – расчетные кривые [3]

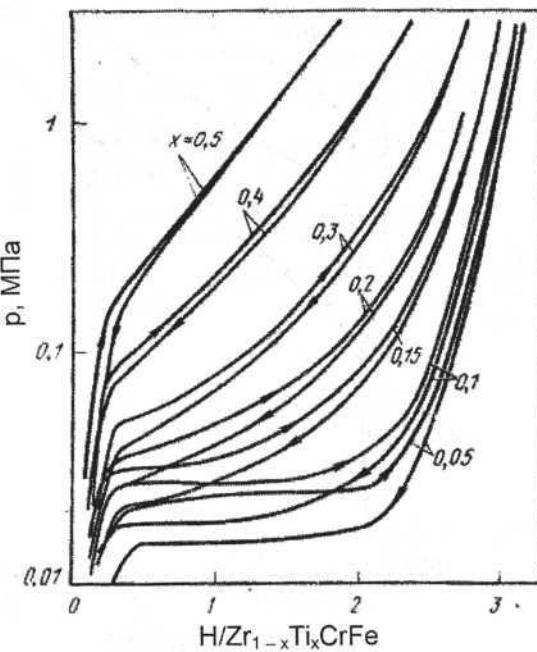


Рис. 2.4.3.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{1-x}Ti_xCrFe$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 30 °C [1, с. 267]

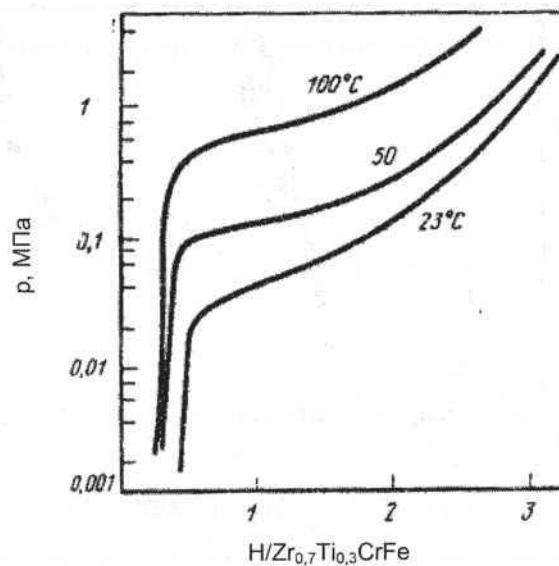


Рис. 2.4.3.5. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Zr_{0,7}Ti_{0,3}CrFe$. Десорбция при температурах 23, 50 и 100 °C [1, с. 267]

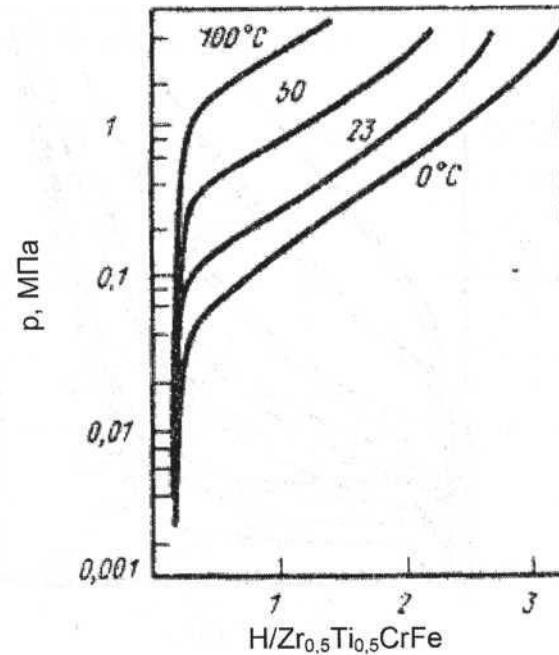


Рис. 2.4.3.6. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Zr_{0,5}Ti_{0,5}CrFe$. Десорбция при температурах 0–100 °C [1, с. 267]

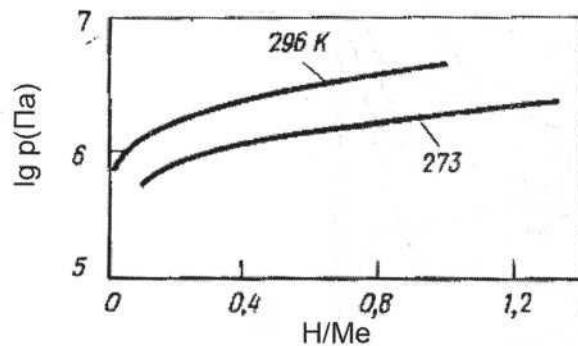


Рис. 2.4.3.7. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr_{0,3}Ti_{0,7}CrFe [4, с. 122]

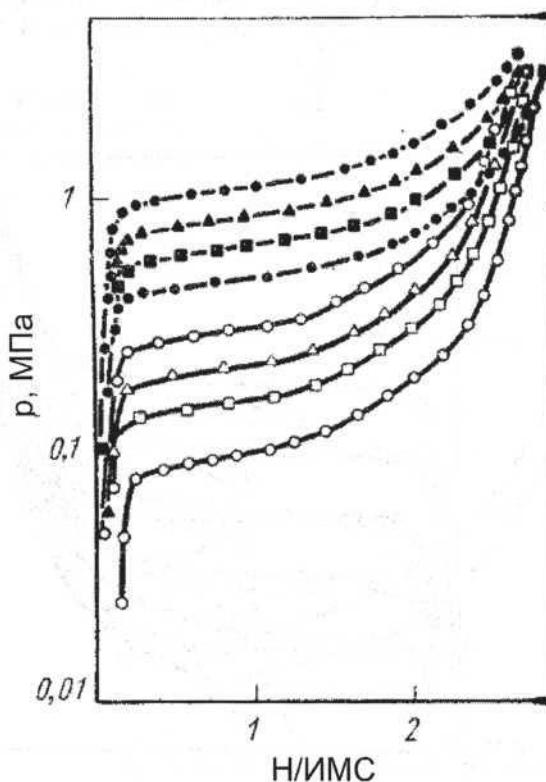


Рис. 2.4.3.8. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr_{0,8}Ti_{0,2}MnFe. Сорбция и десорбция при температурах, °С: 20 (●, ○), 30 (■, □), 40 (▲, Δ) и 50 (●, ○). Темные символы — сорбция, светлые — десорбция [1, с. 276]

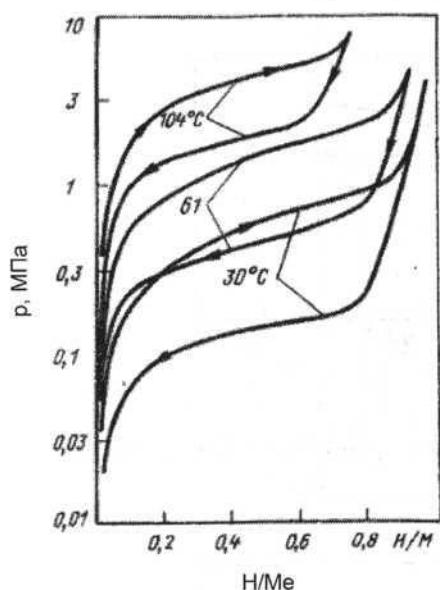


Рис. 2.4.3.9. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Zr_{0,79}Ti_{0,21}MnFe_{1,02}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 30, 61 и 104 °C [1, с. 277]

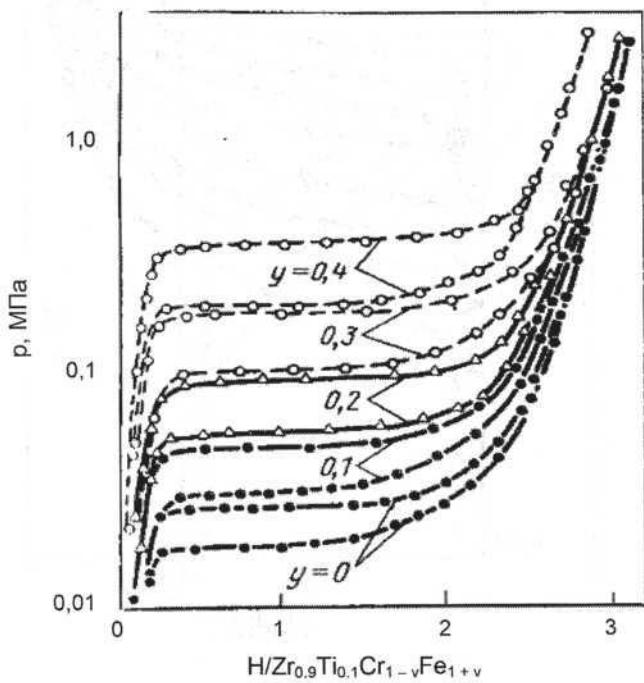


Рис. 2.4.3.10. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$. Сорбция и десорбция при температуре 30 °C [1, с. 269]

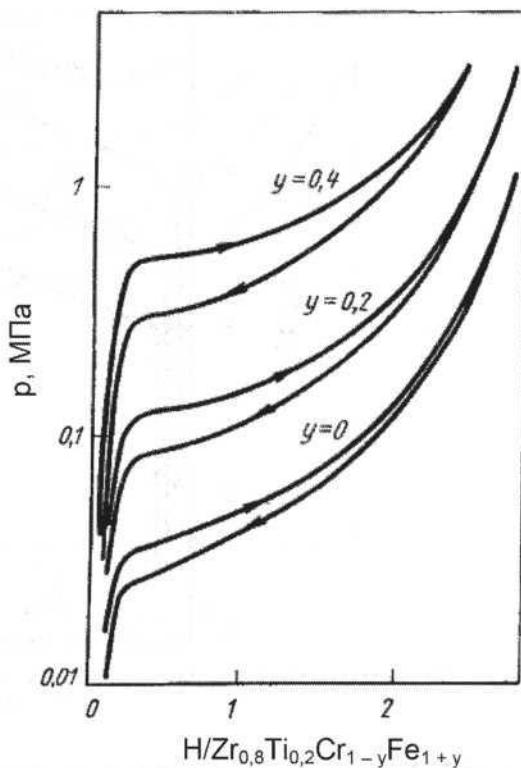


Рис. 2.4.3.11. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температуре 30°C [1, с. 269]

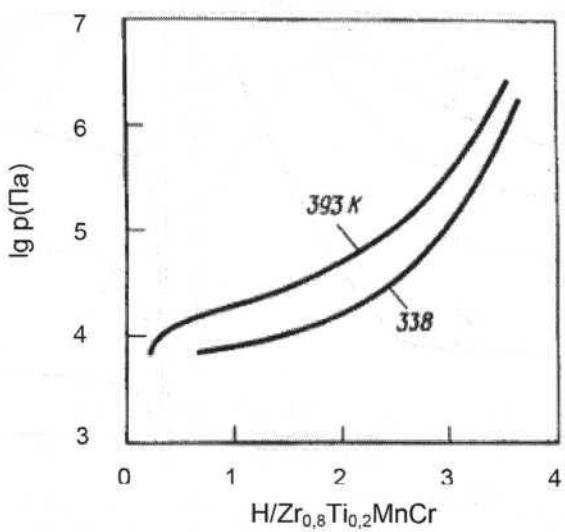


Рис. 2.4.3.12. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnCr$ [4, с. 123]

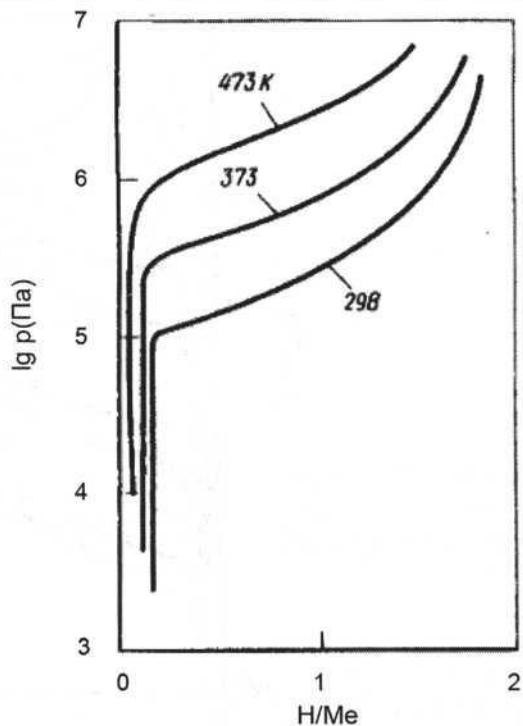


Рис. 2.4.3.13. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Zr_{0,7}Ti_{0,3}Mn_2Fe_{0,8}$ [4, с. 123]

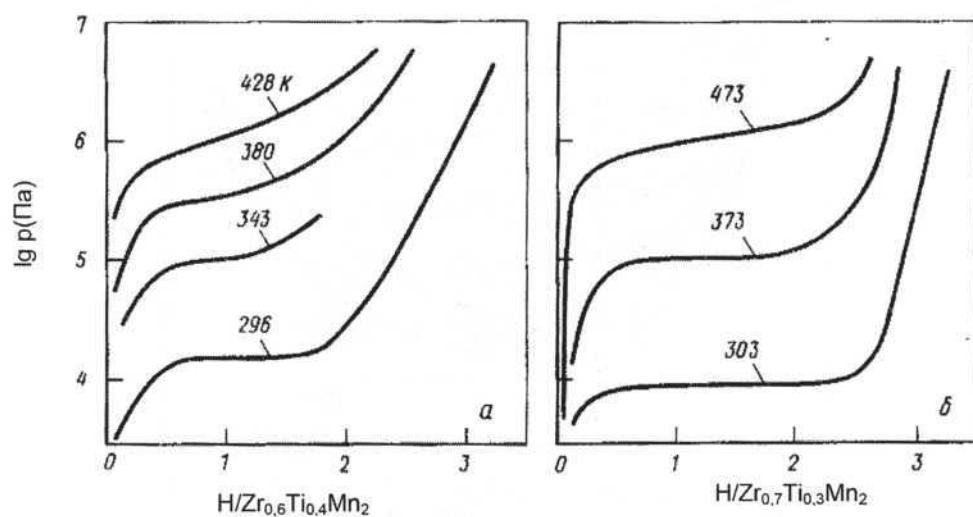


Рис. 2.4.3.14. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{0,6}Ti_{0,4}Mn_2$ (а) и $Zr_{0,7}Ti_{0,3}Mn_2$ (б) [4, с. 122]

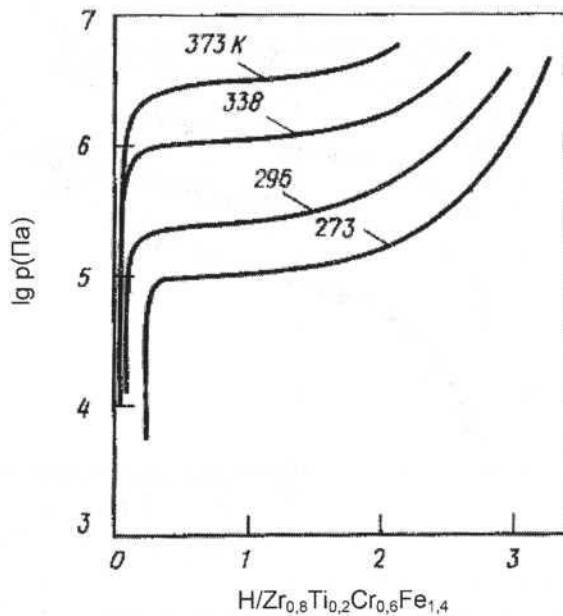


Рис. 2.4.3.15. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr_{0,8}Ti_{0,2}Cr_{0,6}Fe_{1,4} [4, с. 122]

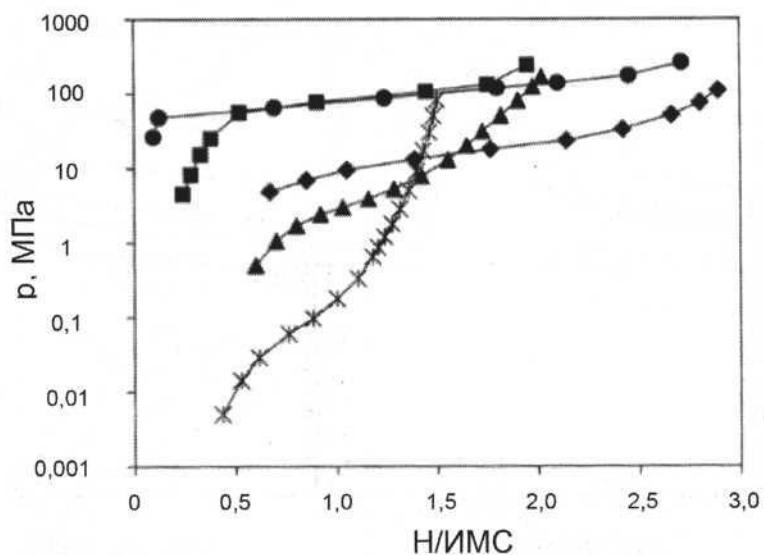


Рис. 2.4.3.16. Изотермы растворимости водорода в сплавах Zr_{1-x}Ti_xF_yA_y: ● – Zr_{0,5}Ti_{0,5}F_{1,9}A_{0,1}; ▲ – Zr_{0,5}Ti_{0,5}F_{1,6}A_{0,4}; * – Zr_{0,5}Ti_{0,5}F_{1,2}A_{0,8}; ♦ – Zr_{0,8}Ti_{0,2}F_{1,83}A_{0,17}; ■ – Zr_{0,2}Ti_{0,8}F_{1,7}A_{0,3}. Десорбция при температуре 295 К [5]

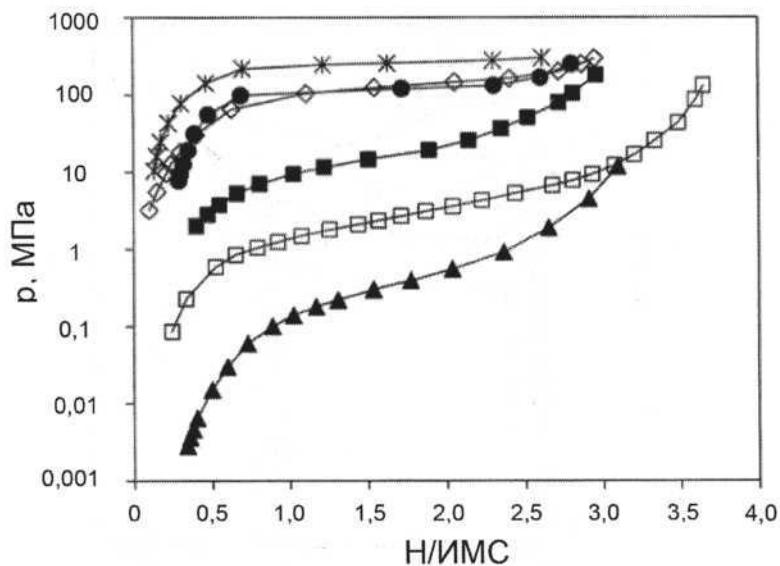


Рис. 2.4.3.17. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}V_yNi_z$: \diamond – $Zr_{0,1}Ti_{0,9}Fe_{1,7}V_{0,3}$; \blacksquare – $Zr_{0,2}Ti_{0,8}Fe_{1,6}V_{0,4}$; \blacktriangle – $Zr_{0,3}Ti_{0,7}Fe_{1,4}V_{0,6}$; $*\circ$ – $Zr_{0,1}Ti_{0,9}Fe_{1,5}V_{0,2}Ni_{0,3}$; \bullet – $Zr_{0,2}Ti_{0,8}FeV_{0,2}Ni_{0,8}$. Десорбция при температуре 295 K [5]

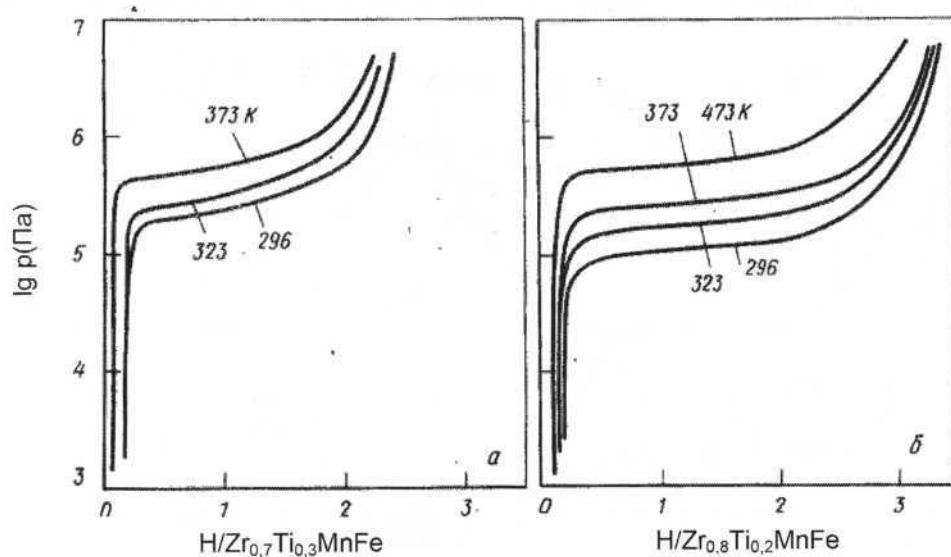


Рис. 2.4.3.18. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{0,7}Ti_{0,3}MnFe$ (а) и $Zr_{0,8}Ti_{0,2}MnFe$ (б) [4, с. 124]

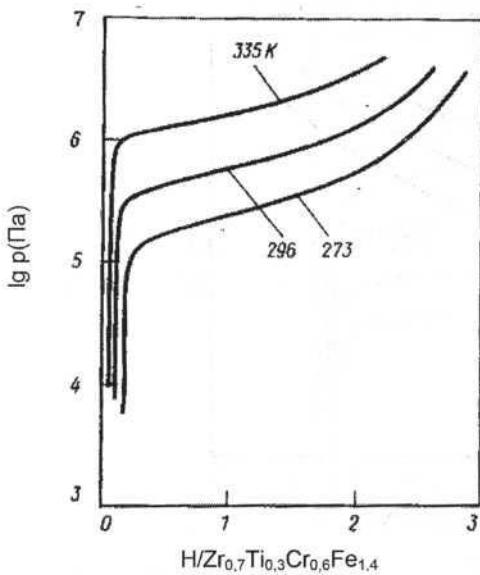


Рис. 2.4.3.19. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Zr_{0,7}Ti_{0,3}Cr_{0,6}Fe_{1,4}$ [4, с. 121]

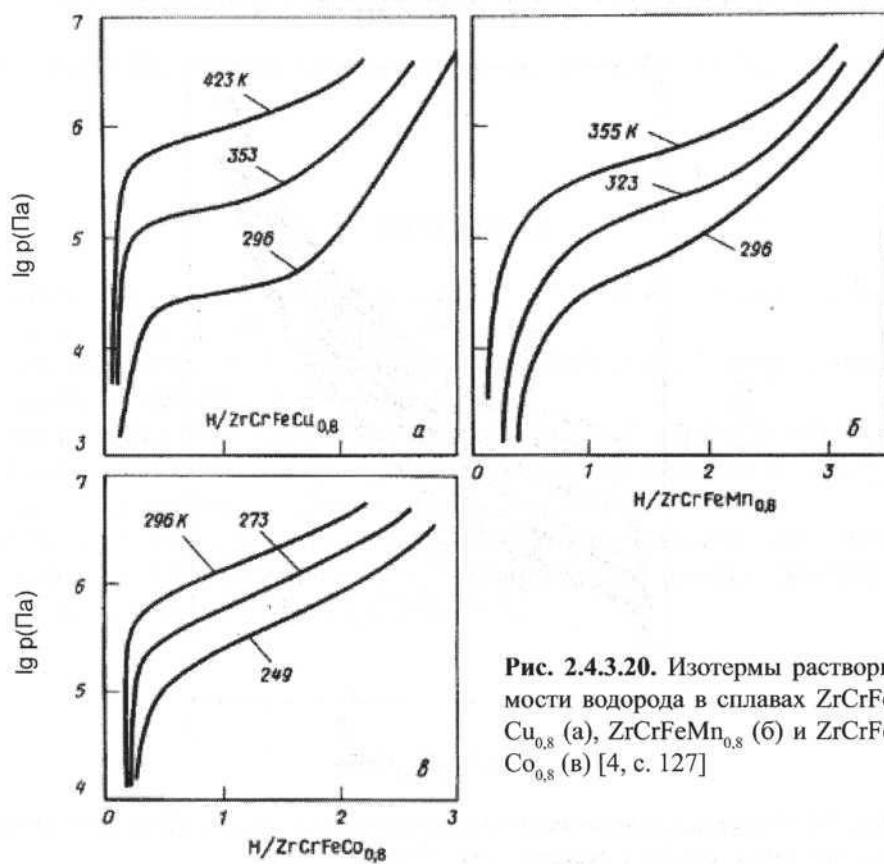


Рис. 2.4.3.20. Изотермы растворимости водорода в сплавах $ZrCrFeCu_{0,8}$ (а), $ZrCrFeMn_{0,8}$ (б) и $ZrCrFeCo_{0,8}$ (в) [4, с. 127]

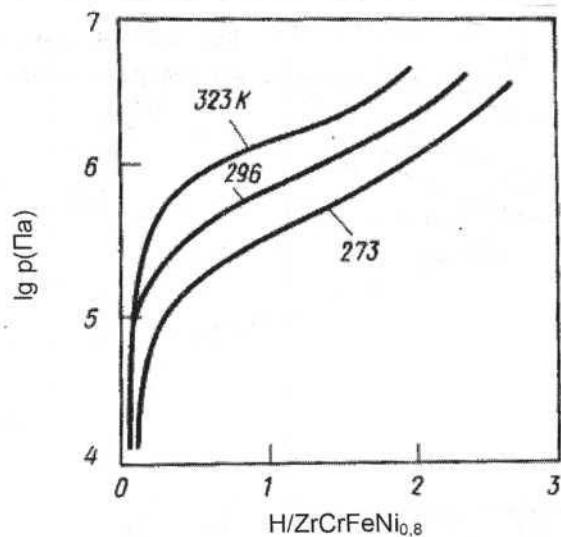


Рис. 2.4.3.21. Изотермы растворимости водорода в сплаве ZrCrFeNi_{0,8} [4, с. 126]

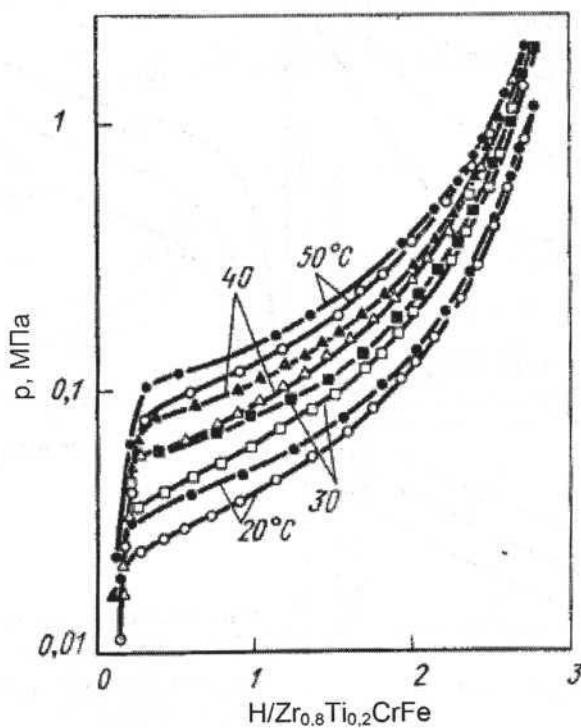


Рис. 2.4.3.22. Изотермы растворимости водорода в сплаве Zr_{0,8}Ti_{0,2}CrFe. Темные символы соответствуют сорбции, светлые — десорбции [1, с. 268]

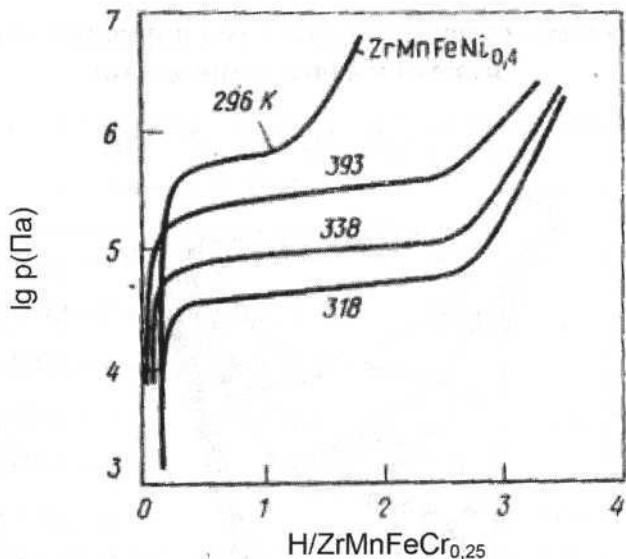


Рис. 2.4.3.23. Изотермы растворимости водорода в сплаве ZrMnFeCr_{0,25} [4, с. 131]

Литература

- Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б. А. Колачев, Р. Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
- Mordkovich V.Z., Baichtok Yu.K., Dudakova N.V. et al.// J. Alloys Compounds. 1995. Vol. 231, № 1–2. P. 498–502.
- Iba H., Akiba E.// J. Alloys Compounds. 1995. Vol. 23, № 1–2. P. 508–512.
- Гидридные системы : Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
- Сивов Р.Б. Гидриды интерметаллических соединений титана и циркония со структурой фаз Лавеса с высоким давлением диссоциации : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М. : МГУ, 2011. 26 с.

2.4.4. Системы водорода со сплавами циркония, состоящими из пяти и более компонентов

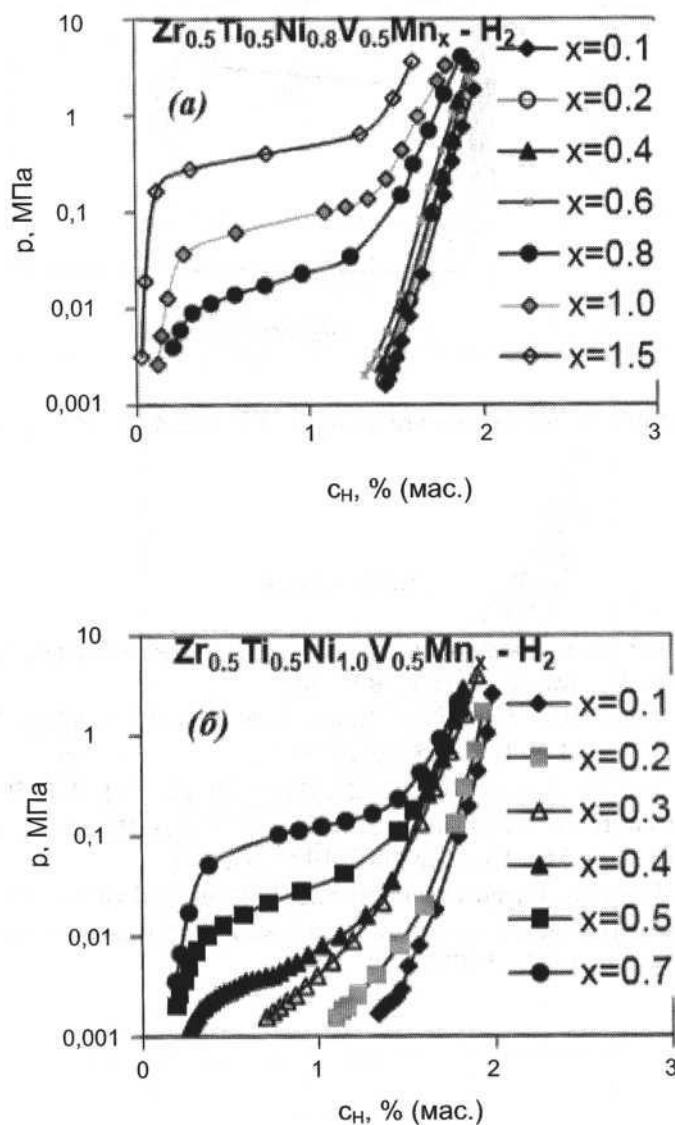


Рис. 2.4.4.1. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Ni_yV_{0.5}Mn_x$. Десорбция при комнатной температуре. Значения y : 0,8 (а); 1,0 (б); 1,1 (в) и 1,2 (г) [1]

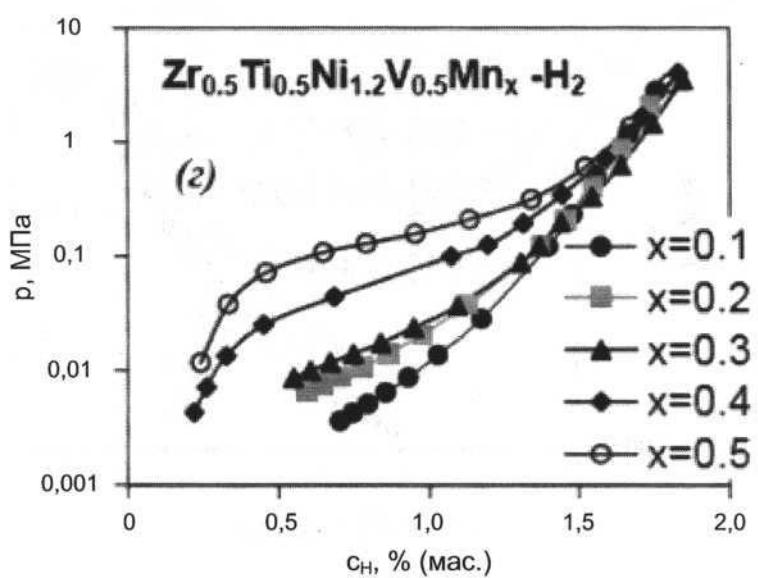
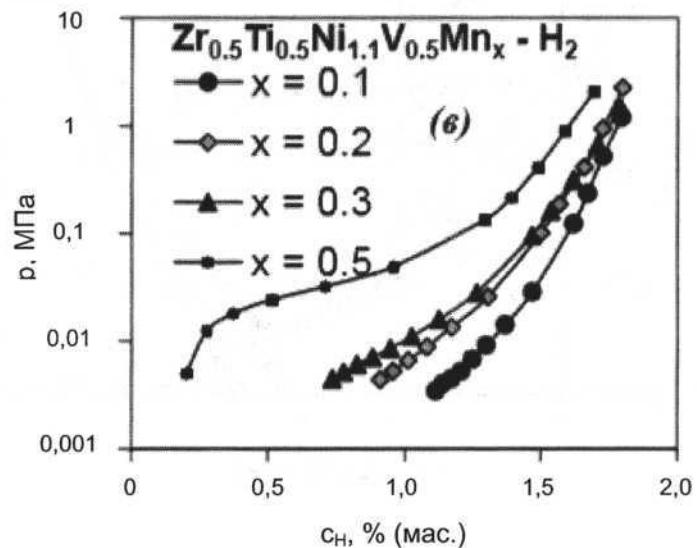


Рис. 2.4.4.1 (окончание)

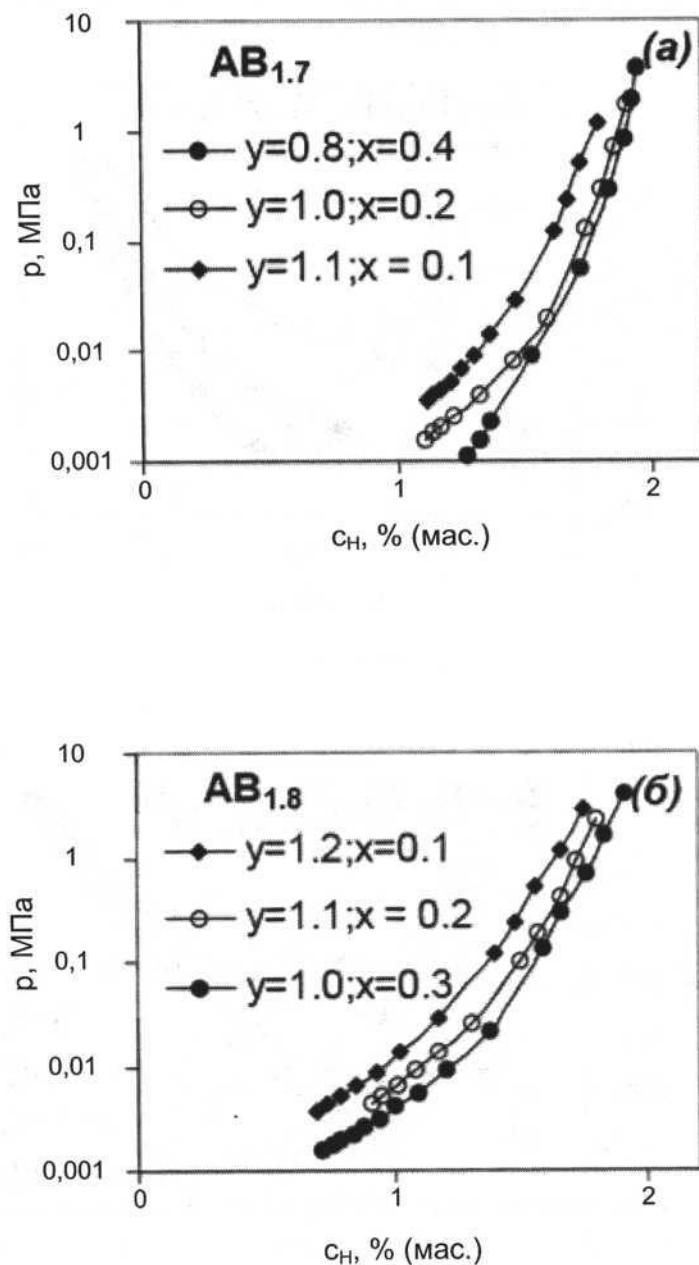


Рис. 2.4.4.2. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_y\text{V}_{0.5}\text{Mn}_x$ при соотношении компонентов в фазах Лавеса (B/A): (a) – 1,7; (б) – 1,8; (в) – 1,9; (г) – 2,1. Десорбция при комнатной температуре [1]

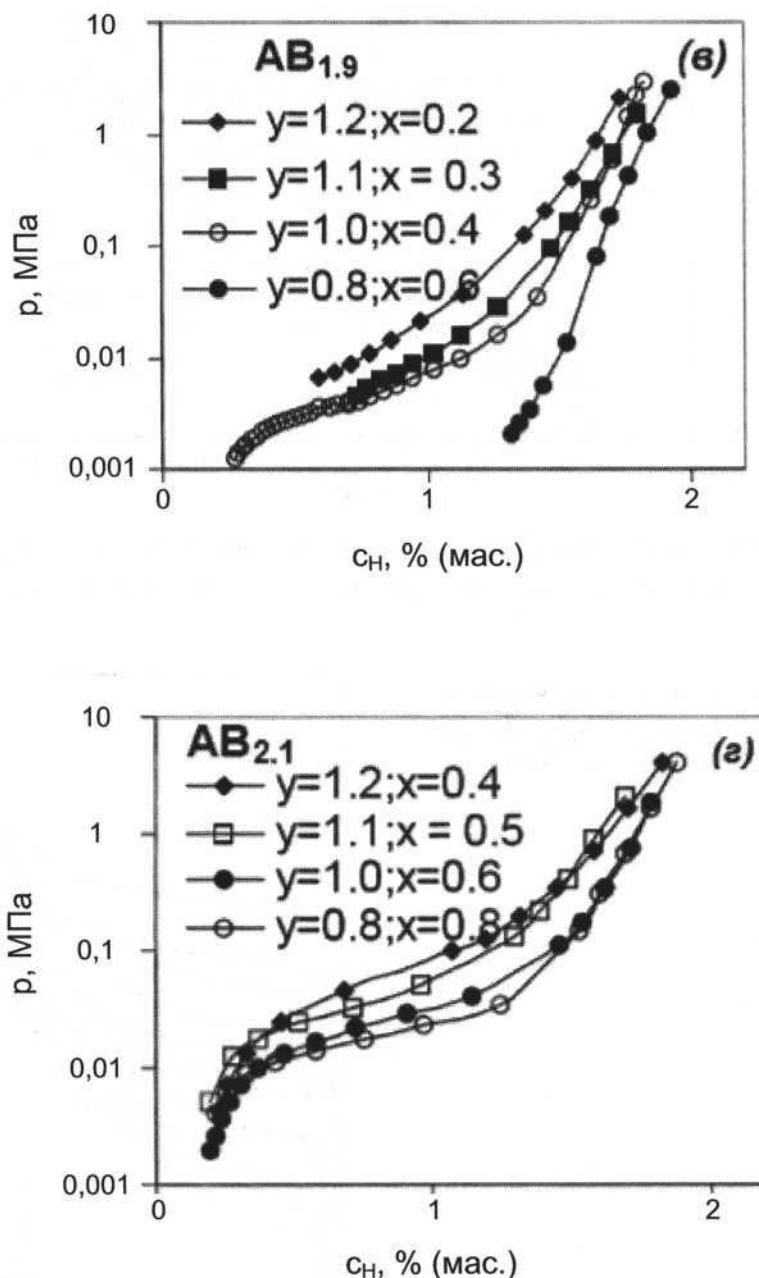


Рис. 2.4.4.2 (окончание)

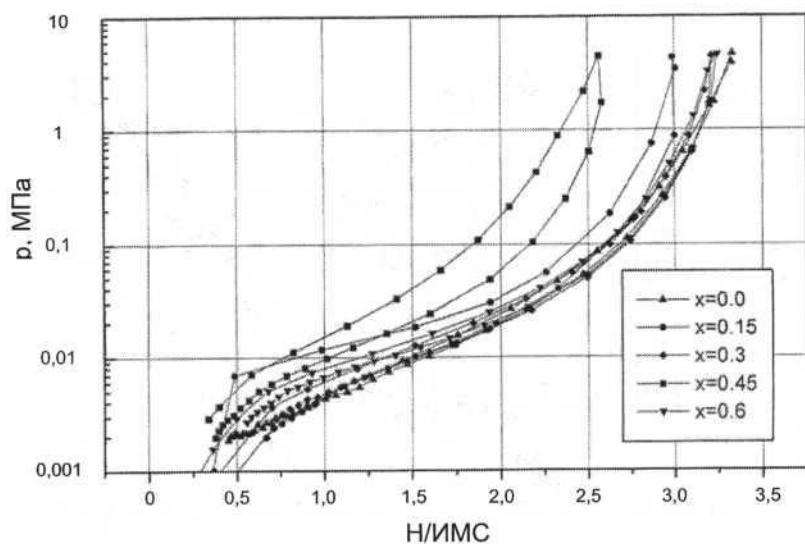
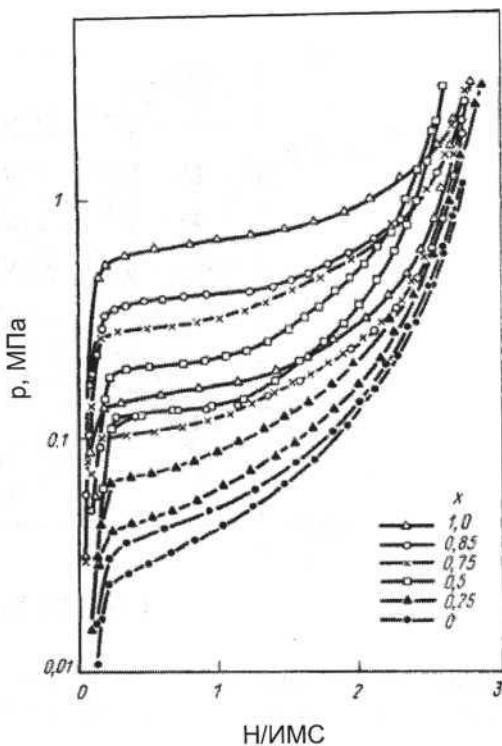


Рис. 2.4.4.3. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x$ при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2]. Значения x : $\Delta - 0; \bullet - 0,15; \diamond - 0,30; \blacksquare - 0,45; \blacktriangledown - 0,60$

Рис. 2.4.4.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe$ при температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3, с. 278]



Литература

1. Зотов Т.А. Исследование водородсorptionных и электрохимических свойств сплавов системы Zr-Ti-Ni-V-Mn со структурой фаз Лавеса : Автoreф. дис. ... канд. хим. наук. М. : МГУ, 2004. 25 с.
2. Song M.Y., Ahn D., Kwon I.H. et al. // J. Alloys Compounds. 2000. Vol. 298, № 1–2. P. 254–260.
3. Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б. А. Колачев, Р. Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.

2.5. Системы водорода со сплавами ванадия, ниобия и тантала

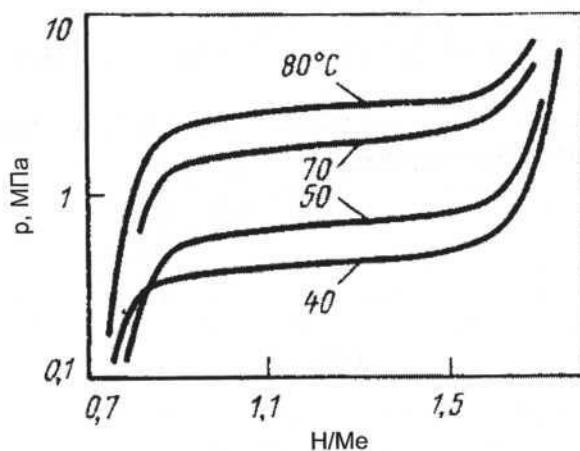


Рис. 2.5.1. Изотермы растворимости водорода в сплаве $(V_{0,89} Ti_{0,11})_{0,95} Fe_{0,05}$ [1, с. 294]

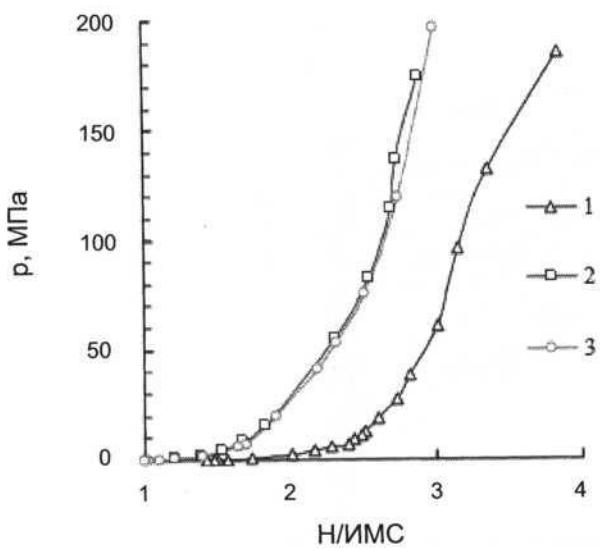
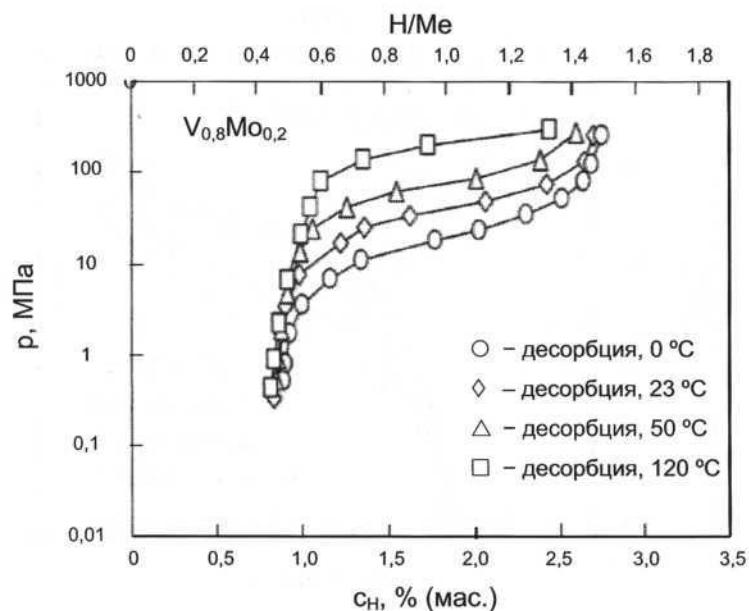
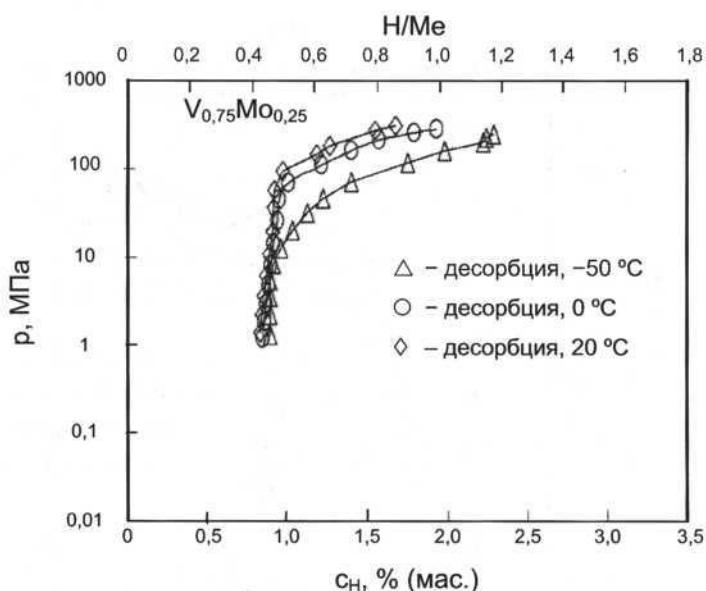


Рис. 2.5.2. Изотермы растворимости водорода в сплавах NbVNi (1), NbVCo (2), NbVFe (3). Десорбция при температуре 20 °C [2]

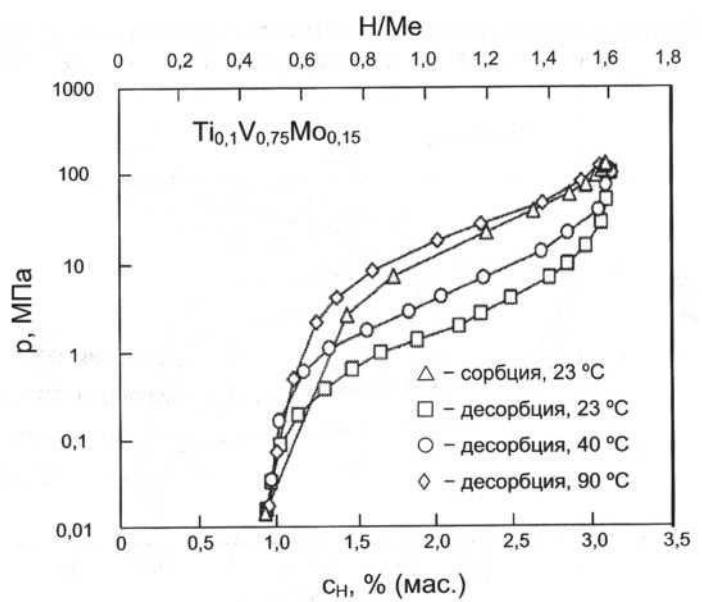


а)

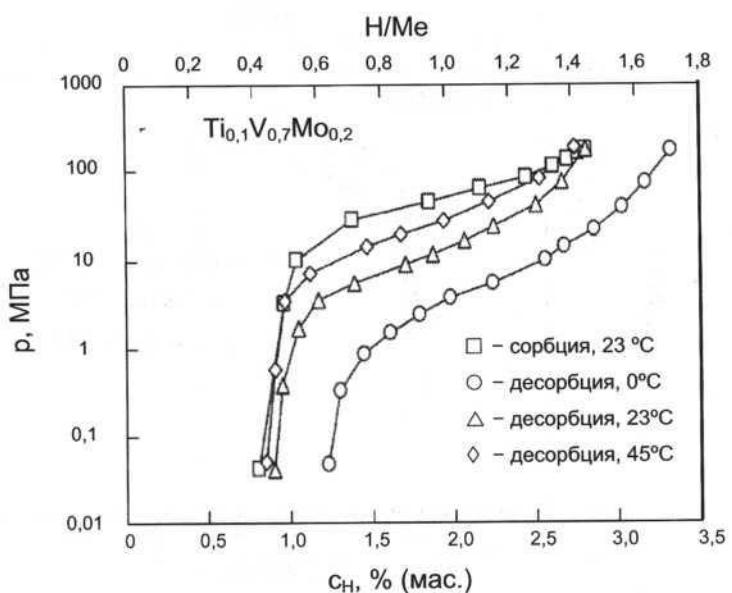


б)

Рис. 2.5.3. Изотермы растворимости водорода в сплавах $V_{0,8}Mo_{0,2}$ (а) и $V_{0,75}Mo_{0,25}$ (б) [3, 4]

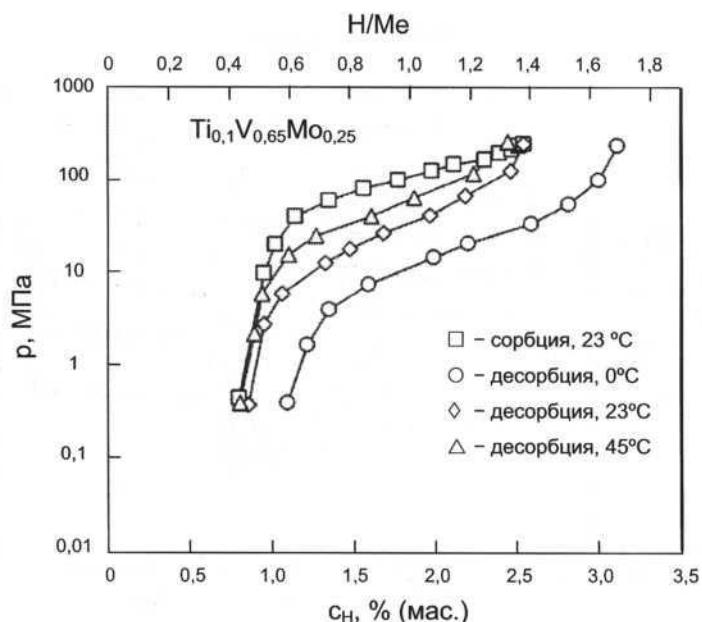


а)



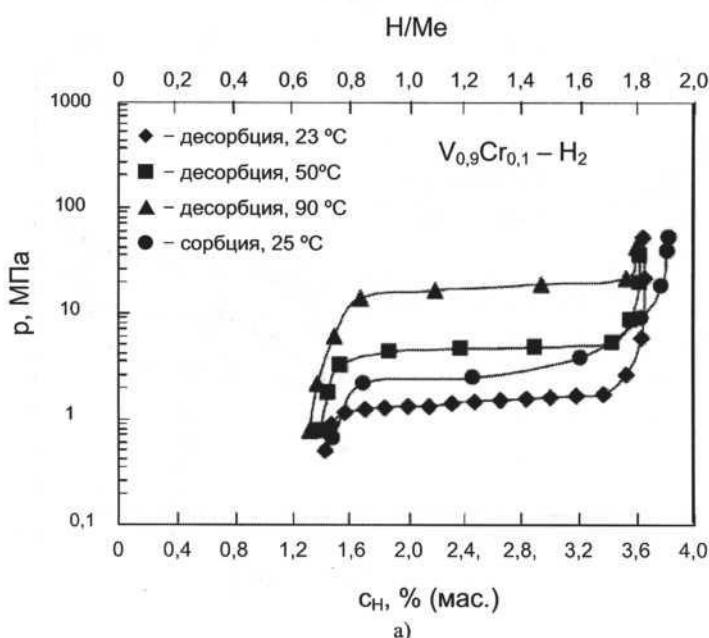
б)

Рис. 2.5.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах V–Mo–Ti: (а) – $\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.75}\text{Mo}_{0.15}$; (б) – $\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.7}\text{Mo}_{0.2}$; (в) – $\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.65}\text{Mo}_{0.25}$ [3,4]



в)

Рис. 2.5.4 (окончание)



а)

Рис. 2.5.5 (а – д). Изотермы растворимости водорода в сплавах $V_{1-x}Cr_x$ ($x = 0,1-0,5$) [5]

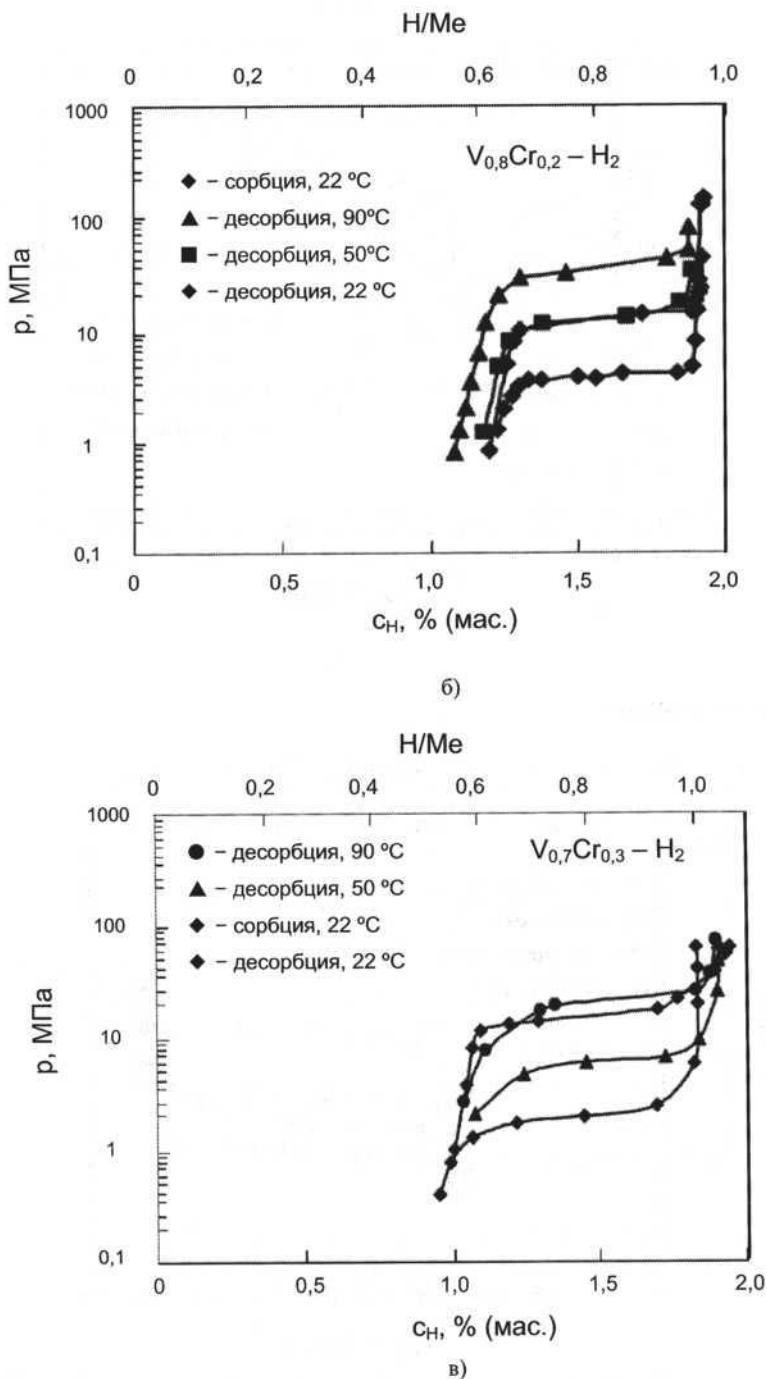
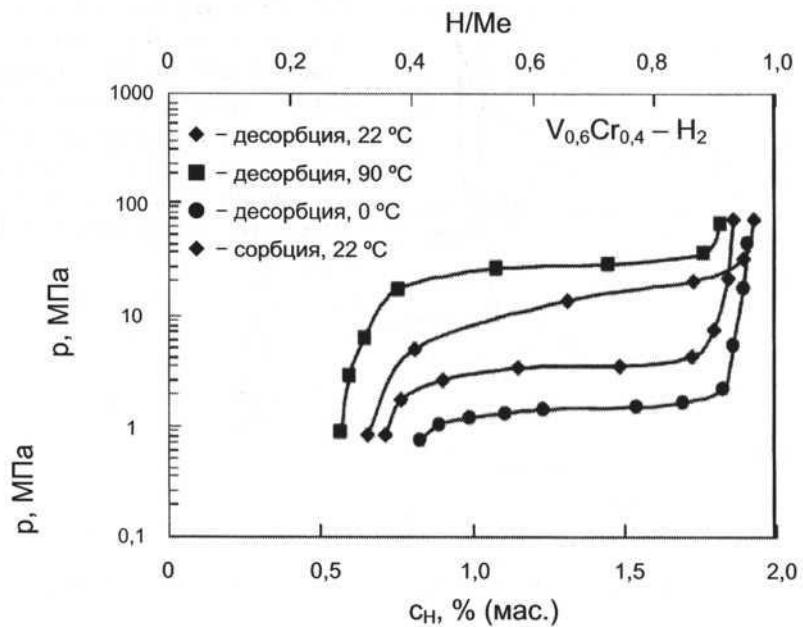
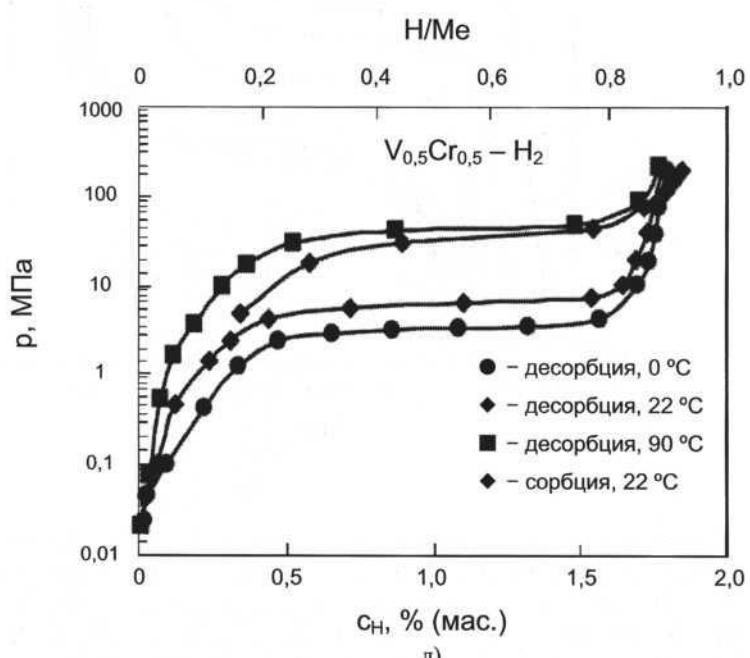


Рис. 2.5.5 (б, в).



г)



д)

Рис. 2.5.5 (г, д).

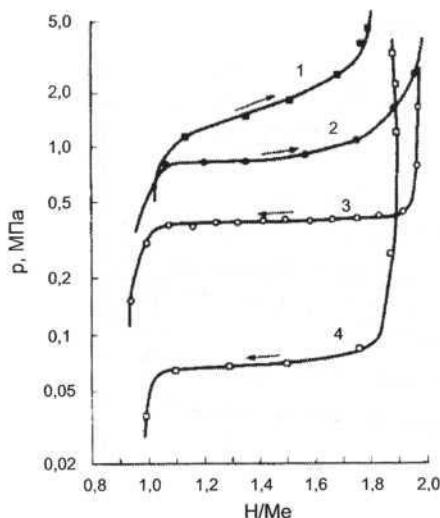
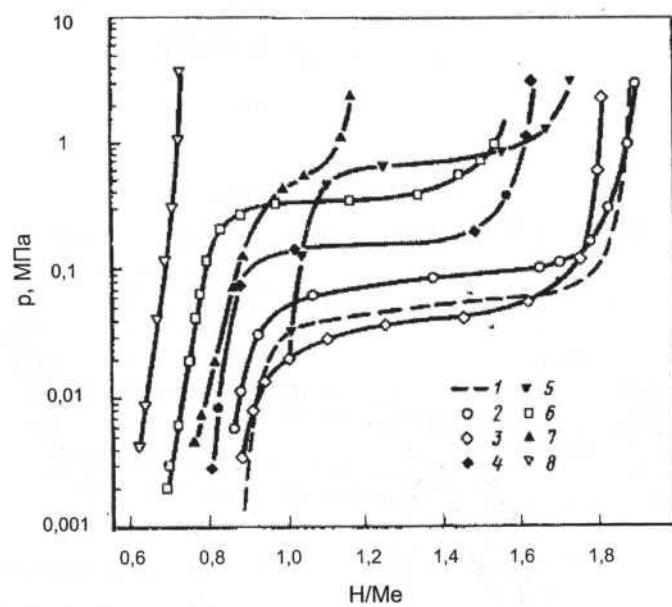


Рис. 2.5.6. Изотермы растворимости водорода в ванадии и сплаве ванадий – ниобий [20% (ат.)V – 80% (ат.) Nb] в области перехода от моно- к дигидридам. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температуре 40°C: 1 – сплав, сорбция; 2 – ванадий, сорбция; 3 – ванадий, десорбция; 4 – сплав, десорбция [6]



a)

Рис. 2.5.7. Изотермы растворимости водорода в сплавах $(V_{0.9}Ti_{0.1})_{1-y}B_y$ (а) и $(V_{0.85}Ti_{0.15})_1$ B_y (б). Десорбция при температуре 60 °C. На рис. 2.5.7(а) номера соответствуют сплавам: 1 – $V_{0.9}Ti_{0.1}$; 2 – $(V_{0.9}Ti_{0.1})_{0.95}Cr_{0.05}$; 3 – $(V_{0.9}Ti_{0.1})_{0.98}Zr_{0.02}$; 4 – $(V_{0.9}Ti_{0.1})_{0.9}Al_{0.1}$; 5 – $(V_{0.9}Ti_{0.1})_{0.9}Si_{0.1}$; 6 – $(V_{0.9}Ti_{0.1})_{0.95}Fe_{0.05}$; 7 – $(V_{0.9}Ti_{0.1})_{0.95}Ni_{0.05}$; 8 – $(V_{0.9}Ti_{0.1})_{0.95}Al_{0.05}$. На рис. 2.5.7(б): 1 – $V_{0.85}Ti_{0.15}$; 2 – $(V_{0.85}Ti_{0.15})_{0.95}Fe_{0.05}$; 3 – $(V_{0.85}Ti_{0.15})_{0.95}Cr_{0.05}$; 4 – $(V_{0.85}Ti_{0.15})_{0.95}Ni_{0.05}$; 5 – $(V_{0.85}Ti_{0.15})_{0.95}Co_{0.05}$; 6 – $(V_{0.85}Ti_{0.15})_{0.9}Cr_{0.1}$; 7 – $(V_{0.85}Ti_{0.15})_{0.92}Fe_{0.08}$ [1, с. 293]

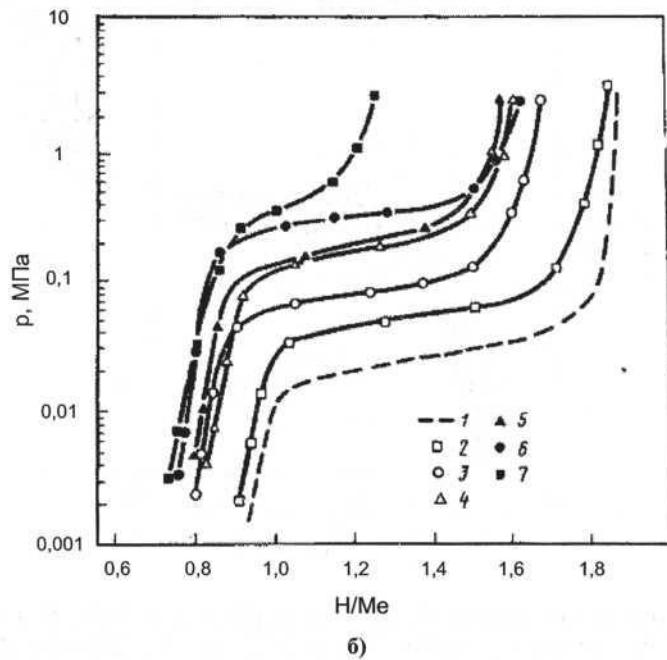
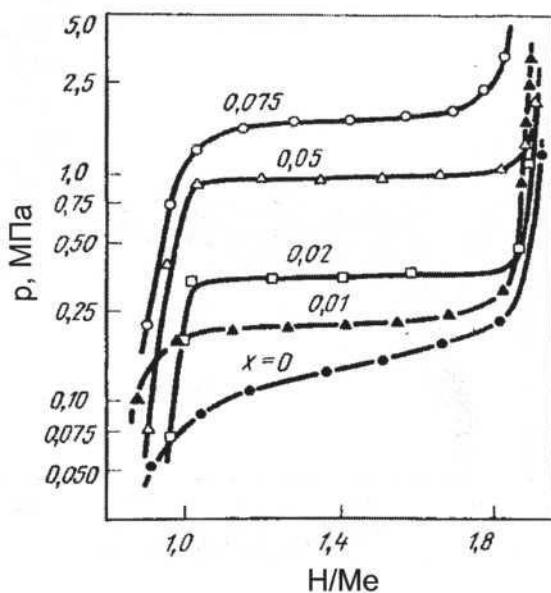


Рис. 2.5.7 (окончание)

Рис. 2.5.8. Изотермы растворимости водорода в сплавах $(V_{0,9}Ti_{0,1-x})_1Fe_x$. Десорбция при температуре 80 °C [1, с. 294]

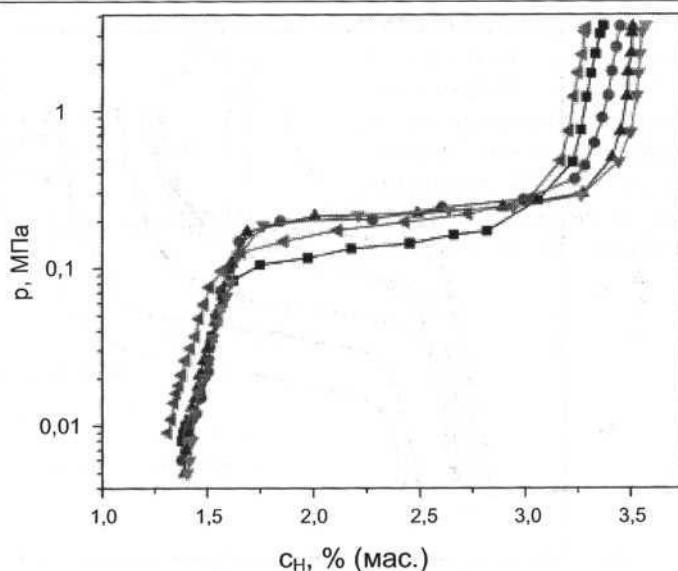


Рис. 2.5.9. Изотермы растворимости водорода в $(\text{VFe})_{48}(\text{TiCrMn})_{52}$ при температуре 298 К для порошков сплава с размерами частиц: -60 меш (~ 250 мкм, ■); -100 меш (~ 150 мкм, ●); -200 меш (~ 75 мкм, ▲); -400 меш (~ 38 мкм, ▽); -500 меш (~ 30 мкм, ◀) [7]

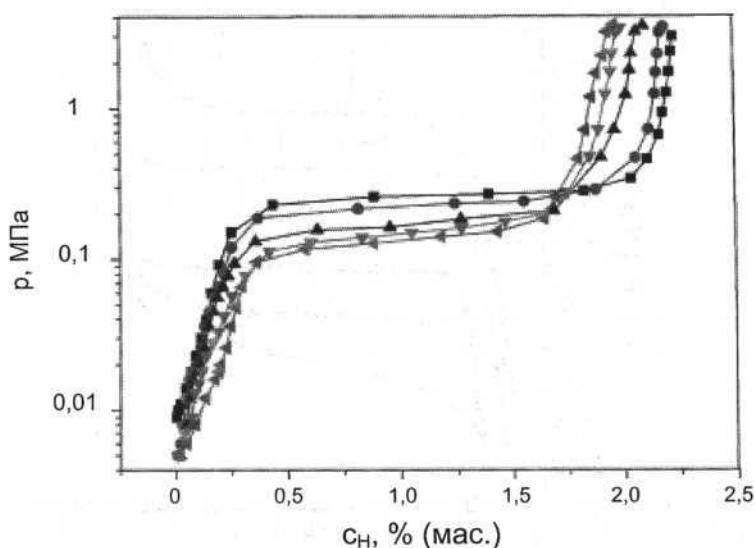


Рис. 2.5.10. Изотермы растворимости водорода в $(\text{VFe})_{48}(\text{TiCrMn})_{52}$. Десорбция при температуре 298 К для порошка сплава с размером частиц -400 меш (~ 38 мкм) в 1-м (■), 2-м (●), 5-м (▲), 10-м (▽) и 25-м (◀) циклах гидрирования [7]

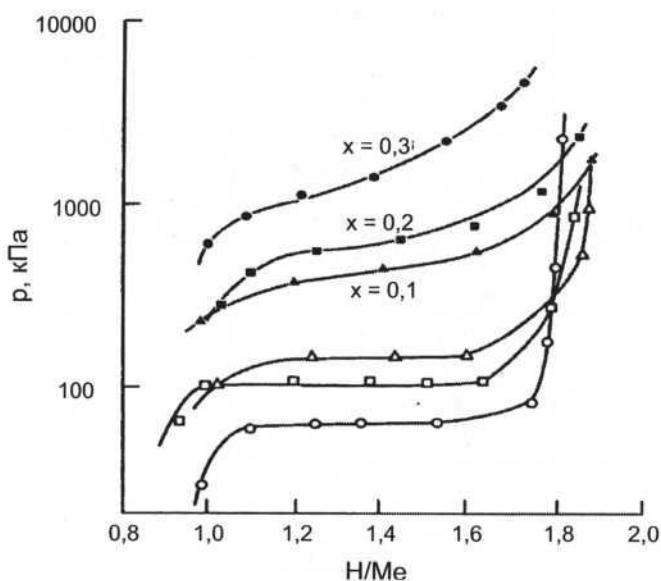


Рис. 2.5.11. Изотермы растворимости водорода в сплавах V_xNb_{1-x} . Сорбция (\bullet , \blacksquare , \blacktriangle) и десорбция (\circ , \square , Δ) при температуре 318 К [8]

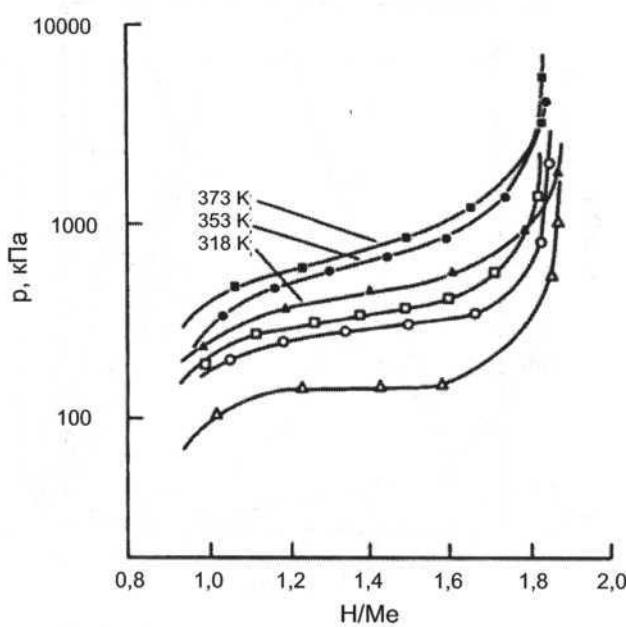


Рис. 2.5.12. Изотермы растворимости водорода в сплаве $V_{0.1}Nb_{0.9}$. Сорбция (\bullet , \blacksquare , \blacktriangle) и десорбция при температурах 318, 353 и 373 К (\circ , \square , Δ) [8]

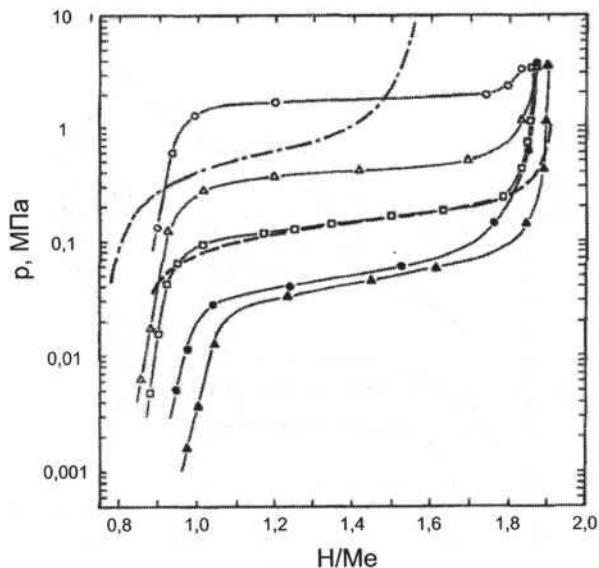


Рис. 2.5.13. Изотермы растворимости водорода в сплавах V–Ti. Десорбция при температурах 353 и 373 К [9]. Содержание титана, % (ат.): \circ – 0 (353 К); Δ – 5 (353 К); \square – 10 (353 К); \bullet – 15 (353 К); \blacktriangle – 20 (373 К); – – – – 10 (353 К) [10]; - · - · - 20 (373 К) [11]

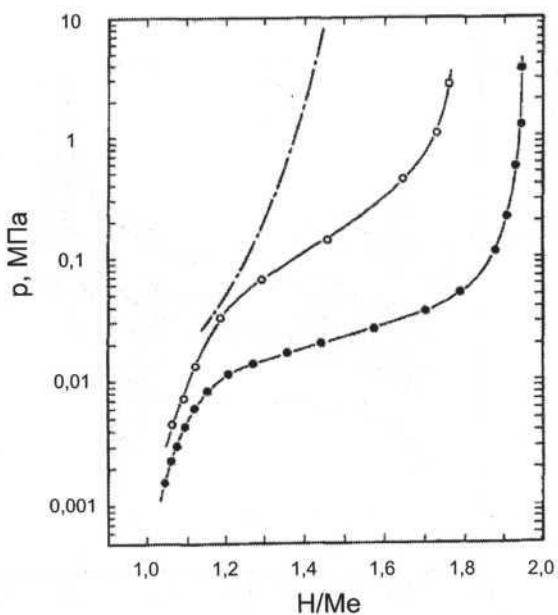


Рис. 2.5.14. Изотермы растворимости водорода в сплавах V–30 % (ат.) Ti [9]. Десорбция при температурах 423, 433 и 453 К. Содержание титана, % (ат.): \circ – 30 (453 К); \bullet – 30 (433 К); - · - · - 40 (423 К) [11]

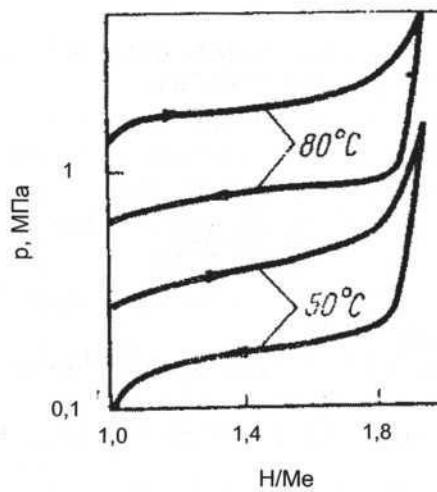


Рис. 2.5.15. Изотермы растворимости водорода в сплаве $(V_{0,9}Ti_{0,1})_{0,95}Fe_{0,05}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 50 и 80 $^{\circ}\text{C}$ [1, с. 294; 12, с. 135]

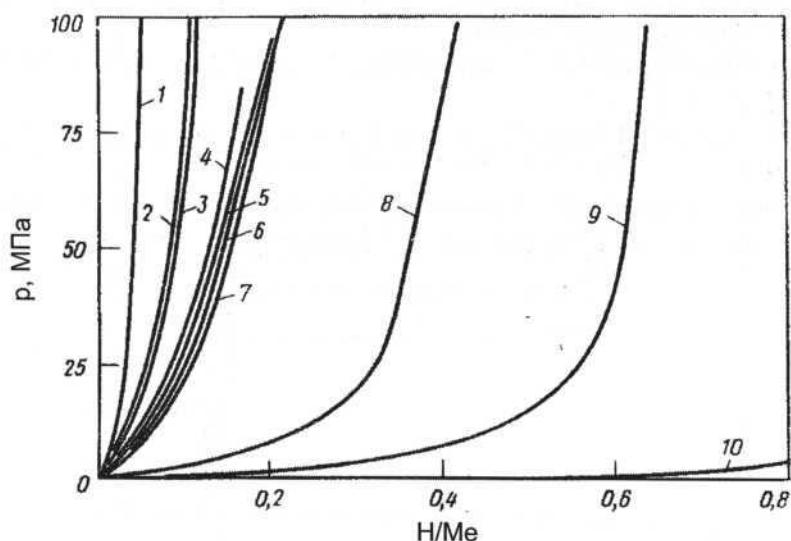


Рис. 2.5.16. Изотермы растворимости водорода при температуре 823 К в сплавах ниobia, % (мас.): 1 – 10 Pd; 2 – 5 Pd; 3 – 10 Mo; 4 – 5 Al; 5 – 5 Sn; 6 – 5 Ni; 7 – 5 Cu; 8 – 25 Ti; 9 – 50 Ti; 10 – 75 Ti [12, с. 135]

Литература

1. Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б. А. Колачев, Р. Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
2. Лушников С.А. Синтез и свойства гидридов интерметаллических соединений RT_3 (R – La, Ce, Gd, Er, T-Mn, Fe, Co, Ni) и AB_2 ($NbV(Fe, Co, Ni)$) : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2007. 24 с.
3. Вербецкий В.Н., Зотов Т.А., Мовлаев Э.А. // Материаловедение. 2013, № 8. С. 45–48.
4. Verbetsky V.N., Zotov T.A., Movlaev E.A. // Inorganic Materials: Applied Research. 2014. Vol. 5. № 1.P. 70–74.
5. Вербецкий В.Н., Зотов Т.А., Татаринцев А.В., Мовлаев Э.А. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 2. С. 140–143.
6. Libowitz G. G., Maeland A.J. // Materials Science Forum. 1988. Vol. 31. P. 177–196.
7. Linshan Luo, Chaoling Wu, Shao Yangetal. // J. Alloys Compounds. 2015. Vol.645. Suppl. 1. P. S178–S183.
8. Esayed A.Y., Northwood D.O.// Int. J. Hydrogen Energy. 1991. Vol. 16, № 10. P. 687–689.
9. Kagawa A. Absorption of hydrogen by vanadium-titanium alloys [Электронный ресурс] // Reports of the Faculty of Engineering, Nagasaki University. 1995. Vol. 25(45). P. 233–239. Nagasaki University's Academic Output Site.URL : <http://hdl.handle.net/10069/14917>.
10. Lynch J.F., Maeland A.J., Libowitz G.G.// Z. Phys.Chem. N. F. 1985. Bd. 145, № 1–2. S. 51–59.
11. Ono S., Nomura K., Ikeda Y.// J. Less Common Metals. 1980. Vol. 72, № 2. P. 159–165.
12. Гидрильные системы : Справ. изд. / Б. А. Колачев, А. А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.

2.6. Системы водорода со сплавами кальция

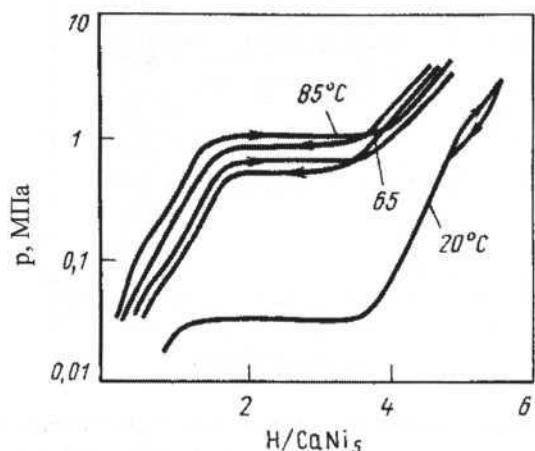


Рис. 2.6.1. Изотермы растворимости водорода в интерметаллиде CaNi_5 . Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 20, 65 и 85 °C [1, с.290]

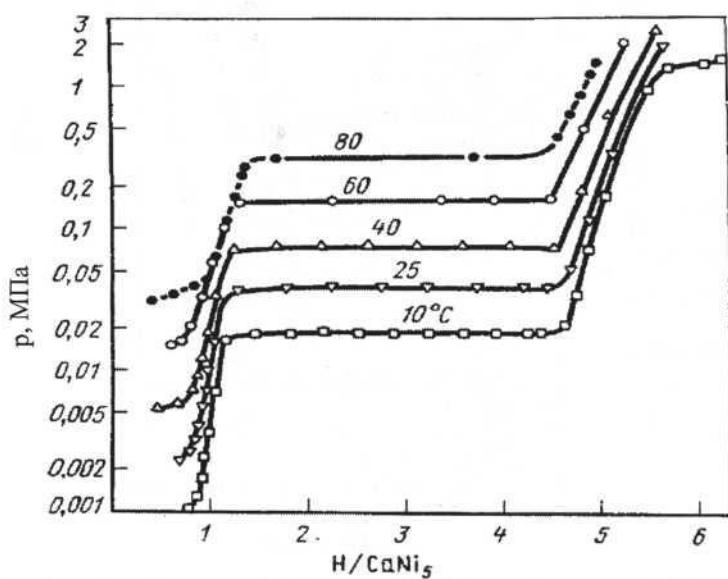


Рис. 2.6.2. Изотермы растворимости водорода в интерметаллиде CaNi_5 . Десорбция при температурах 10–80 °C [1, с. 291]

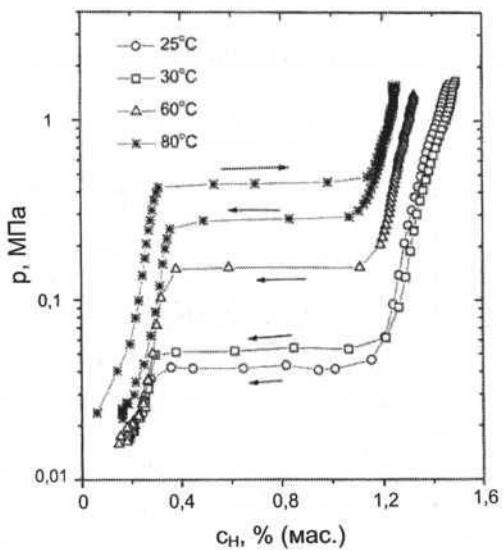


Рис. 2.6.3. Изотермы растворимости водорода в интерметаллиде CaNi_5 , полученном механическим сплавлением и отжигом при температуре 640°C в течение 2 ч. Сорбция при 80°C и десорбция при 25 – 80°C [2]

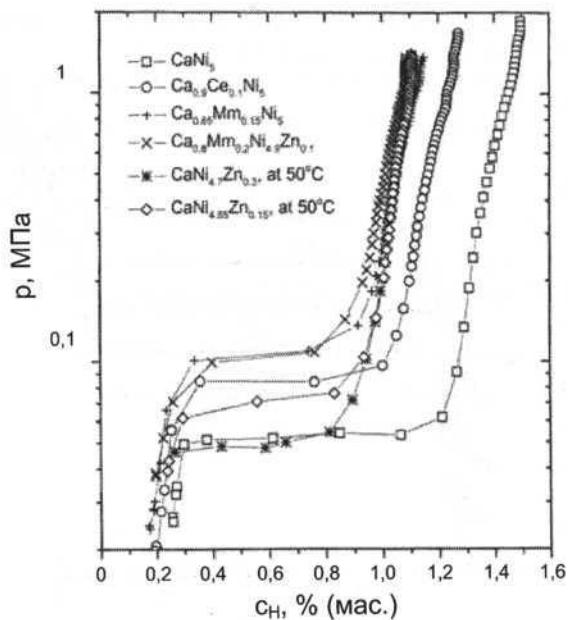
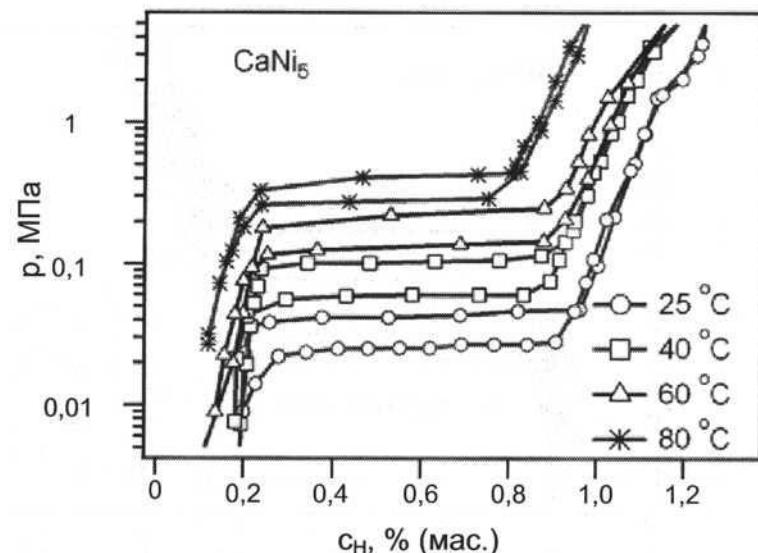
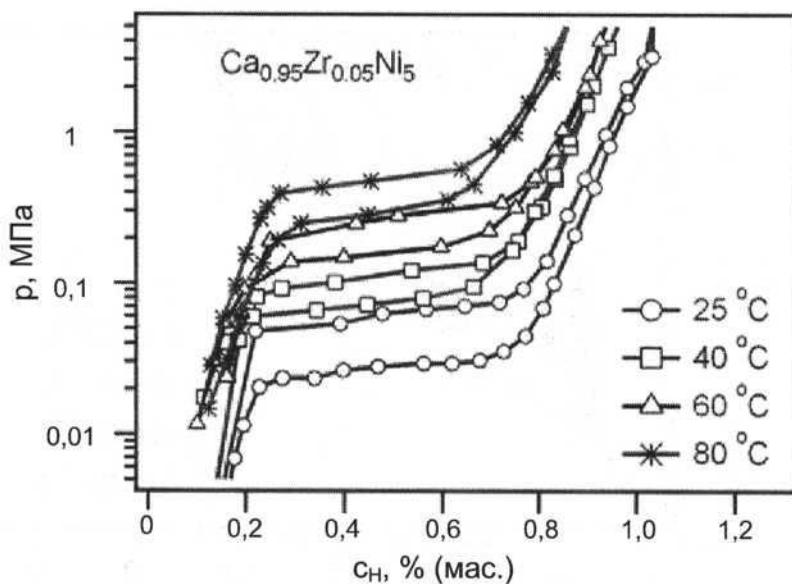


Рис. 2.6.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах на основе CaNi_5 . Десорбция при температуре 30°C [2]

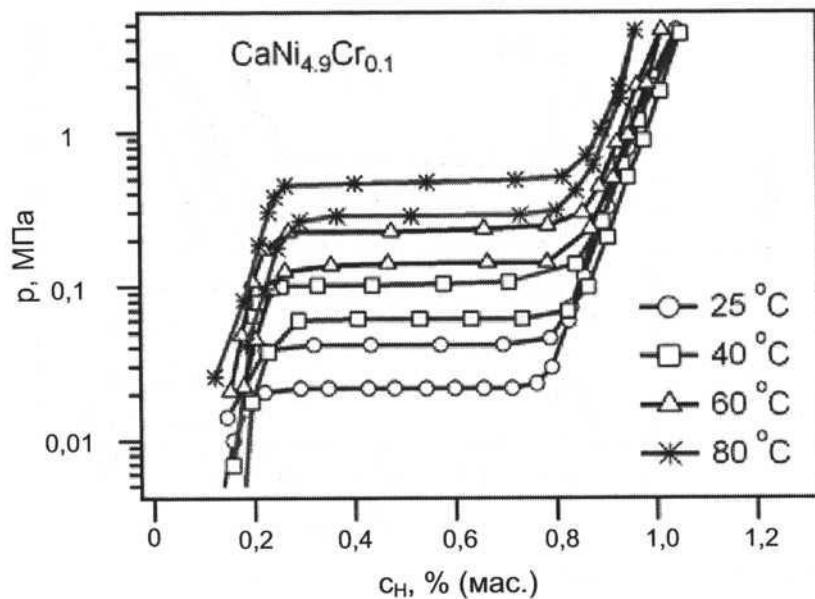


a)

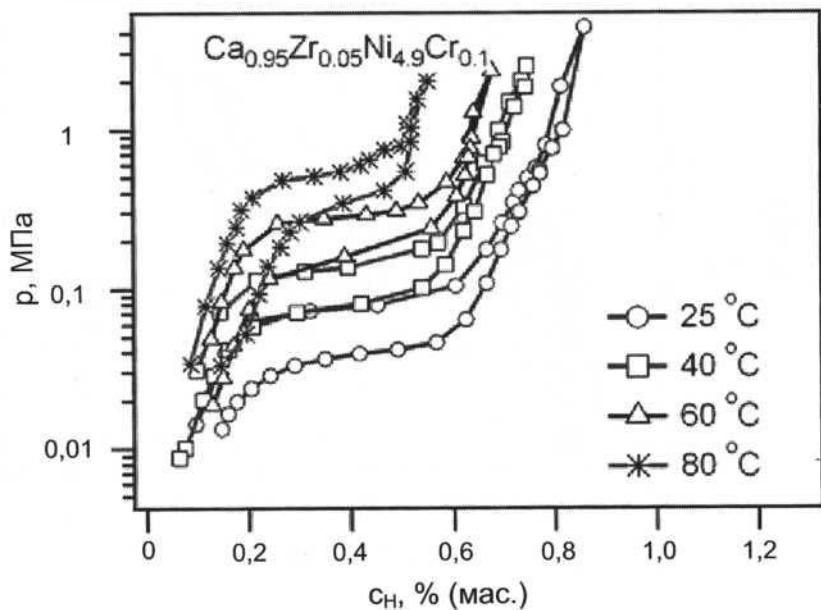


б)

Рис. 2.6.5. (а-г) Изотермы растворимости водорода в сплавах CaNi₅ (а); Ca_{0.95}Zr_{0.05}Ni₅ (б); CaNi_{4.9}Cr_{0.1} (в); Ca_{0.95}Zr_{0.05}Ni_{4.9}Cr_{0.1} (г). Сорбция и десорбция при температурах 25, 40, 60 и 80 °C [3]



в)



г)

Рис. 2.6.5 (окончание)

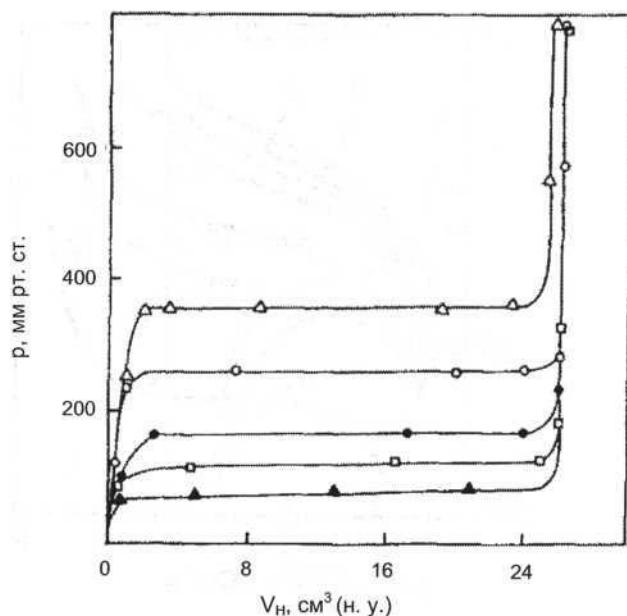


Рис. 2.6.6. Изотермы растворимости водорода в сплаве CaNi₅ (масса – 0,39 г). Сорбция при температурах 640 (▲), 665 (□), 680 (●), 700 (○) и 725 °C (Δ) [4]

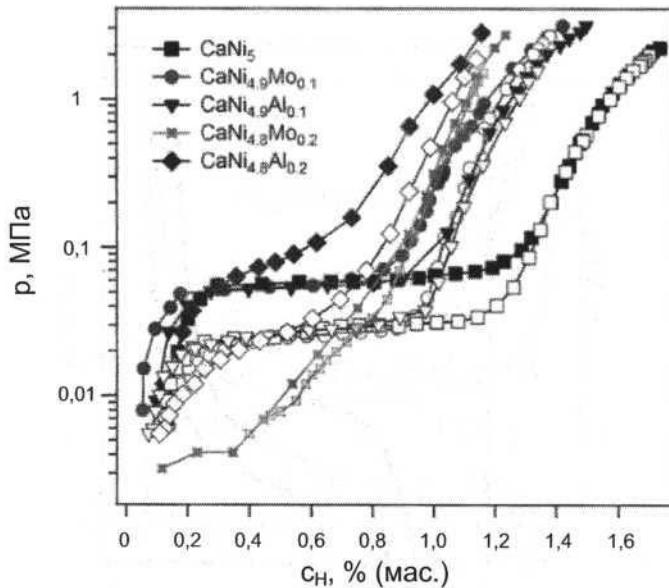


Рис. 2.6.7. Изотермы растворимости водорода в сплавах CaNi₅, CaNi_{5-x}Al_x и CaNi_{5-x}Mo_x, полученных механохимическим способом с последующим отжигом при температуре 800°C в течение 3 ч. Сорбция (темные символы) и десорбция (светлые символы) при температуре 25 °C [5]

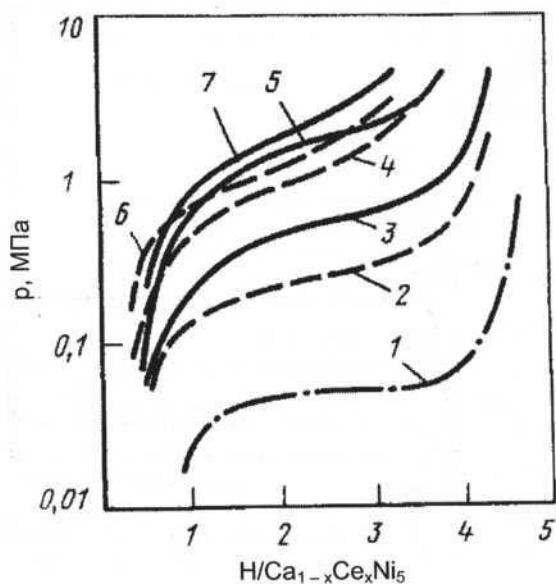


Рис. 2.6.8. Изотермы растворимости водорода в интерметаллидах $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$: 1 – CaNi_5 , 25°C; 2 – $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Ni}_5$, 25°C; 3 – $\text{Ca}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_5$, 25°C; 4 – $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Ni}_5$, 75°C; 5 – $\text{Ca}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_5$, 75°C; 6 – $\text{Ca}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Ni}_5$, 90 °C; 7 – $\text{Ca}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_5$, 90 °C [1, с. 291]

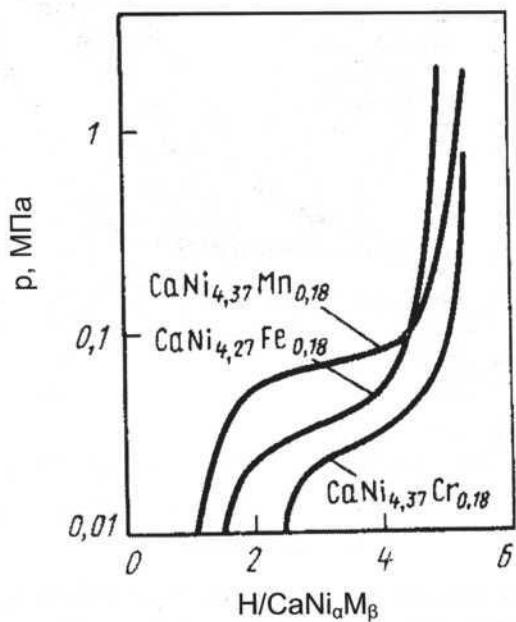


Рис. 2.6.9. Изотермы растворимости водорода в интерметаллидах типа $\text{CaNi}_\alpha\text{M}_\beta$ при температуре 20 °C ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Cr}$) [1, с. 291]

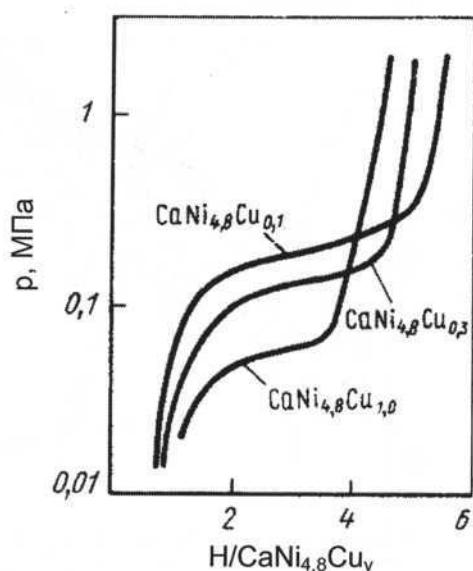


Рис. 2.6.10. Изотермы растворимости водорода в интерметаллидах типа $\text{CaNi}_{4,8}\text{Cu}_y$ при температуре 70 °C [1, с. 292]

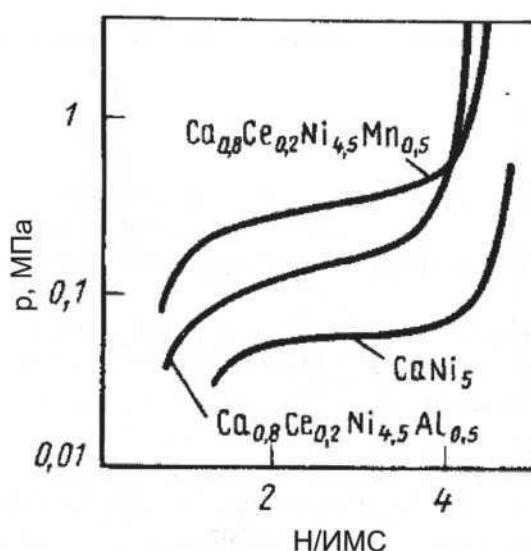


Рис. 2.6.11. Изотермы растворимости водорода в интерметаллидах CaNi_5 – $\text{Ca}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{4,5}\text{Mn}_{0,5}$ и $\text{Ca}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{4,5}\text{Al}_{0,5}$ при температуре 20 °C [1, с. 292]

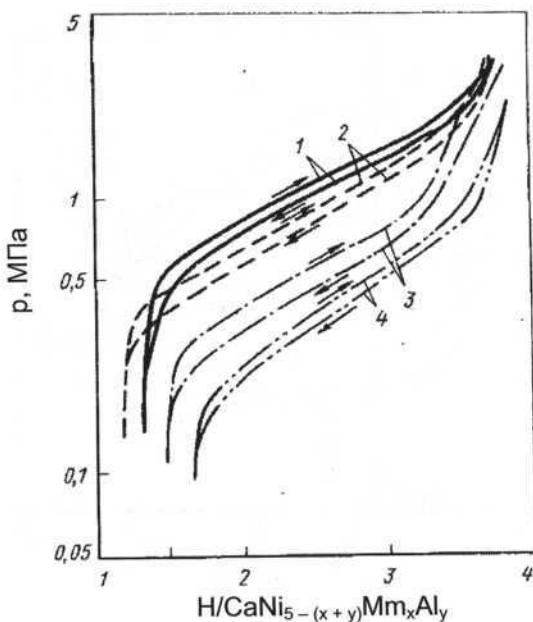


Рис. 2.6.12. Изотермы растворимости водорода в интерметаллидах типа $\text{CaNi}_{5-(x+y)}\text{Mm}_x\text{Al}_y$ [1, с. 292]: 1 – $\text{CaNi}_{4,65}\text{Mm}_{0,25}\text{Al}_{0,1}$; 2 – $\text{CaNi}_{4,5}\text{Mm}_{0,25}\text{Al}_{0,25}$; 3 – $\text{CaNi}_{4,8}\text{Mm}_{0,1}\text{Al}_{0,1}$; 4 – $\text{CaNi}_{4,35}\text{Mm}_{0,25}\text{Al}_{0,4}$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 60°C

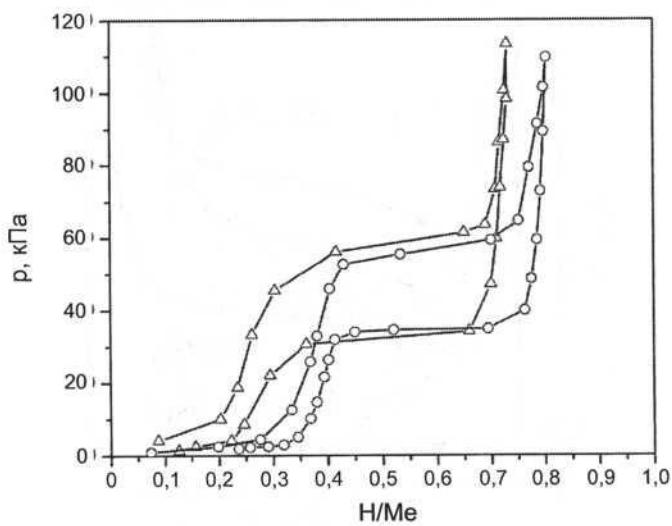


Рис. 2.6.13. Изотермы растворимости водорода в сплаве CaNi_5 после размола и дополнительного измельчения совместно с порошком палладия. Концентрация Pd: Δ – 1 % (мас.); \circ – 10 % (мас.). Сорбция и десорбция при комнатной температуре [6]

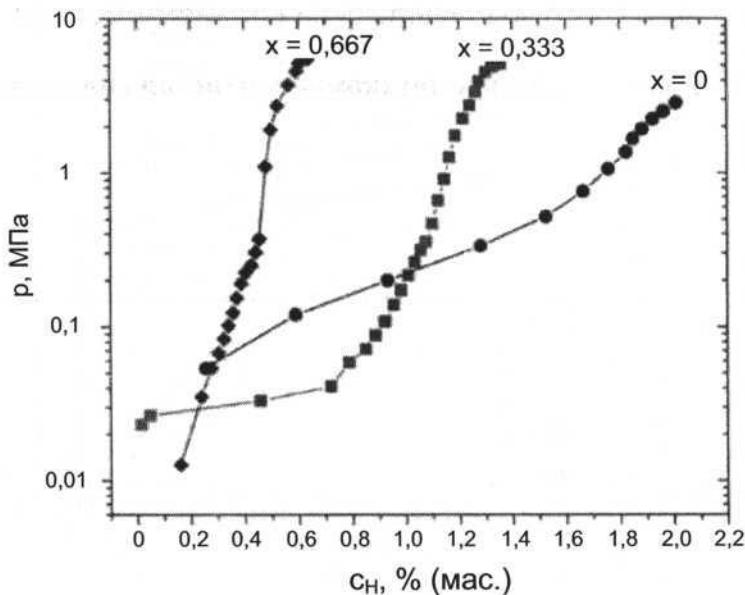


Рис. 2.6.14. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Si}$. Сорбция при температуре 473 К [7]

Литература

- Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б. А. Колачев, Р. Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
- Liang G., Huot J., Schulz R. // J. Alloys Compounds. 2001. Vol. 321, № 1. P. 146–150.
- Chumphongphan S., Paskevicius M., Sheppard D.A., Buckley C.E. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, № 9. P. 7586–7593.
- Sridhar Kumar M.P., Viswanathan B., Swamy C.S., Srinivasan V. // Mater. Chem. Phys. 1988. Vol. 20, № 3. P. 245–253.
- Chumphongphan S., Paskevicius M., Sheppard D.A., Buckley C.E. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38, № 5. P. 2325–2331.
- Shan X., Payer J.H., Wainright J.S. // J. Alloys Compounds. 2006. Vol. 426, № 1–2. P. 400–407.
- Wu H., Zhou W., Udovic T.J., Rush J.J. // J. Alloys Compounds. 2007. Vol. 446–447. P. 101–105.

2.7. Системы водорода со сплавами магния

2.7.1. Системы водорода с двухкомпонентными сплавами магния

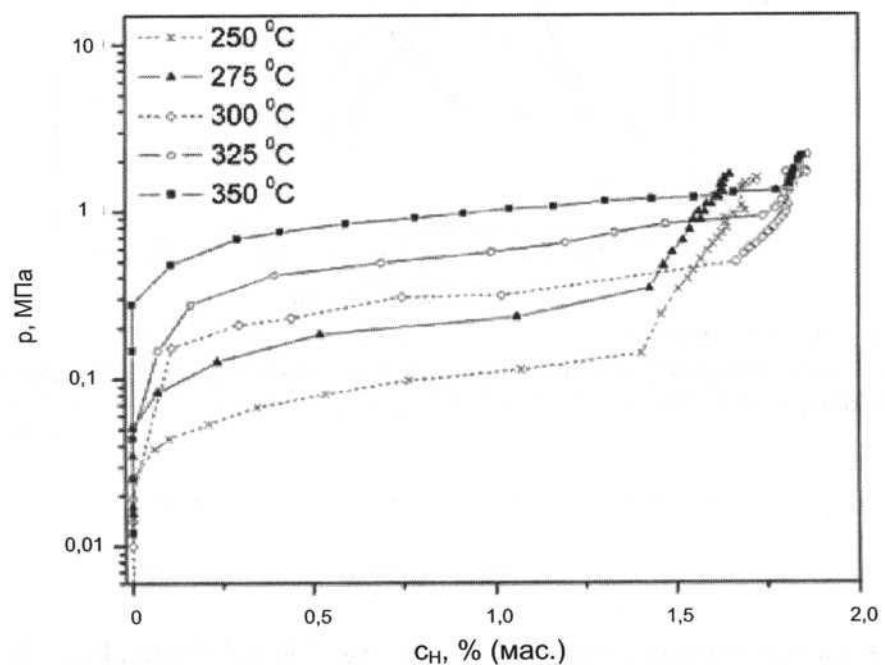


Рис. 2.7.1.1. Изотермы растворимости водорода в интерметаллиде Mg_2Cu на пористой углеродной основе. Десорбция при температурах 250–350 °C [1]

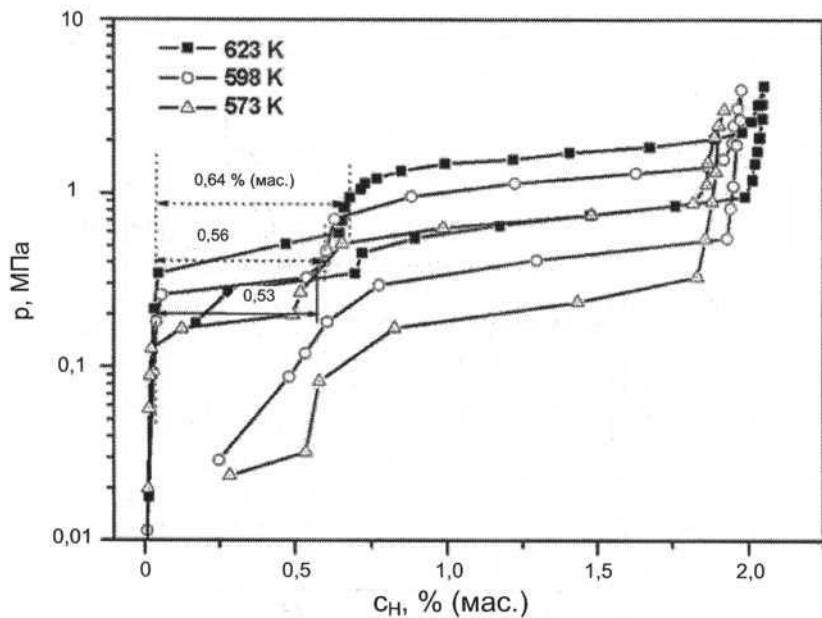


Рис. 2.7.1.2. Изотермы растворимости водорода в наночастицах сплава Mg–Cu при температурах 573, 598 и 623 К. Плато давлений соответствуют сорбции водорода магнием (при меньшем давлении) и интерметаллидом Mg_2Cu (при более высоком давлении) [2]

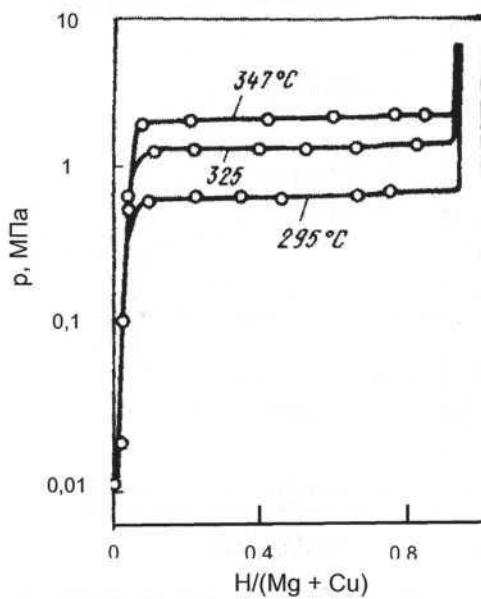


Рис. 2.7.1.3. Изотермы растворимости водорода в сплаве Mg_2Cu [3, с. 282]

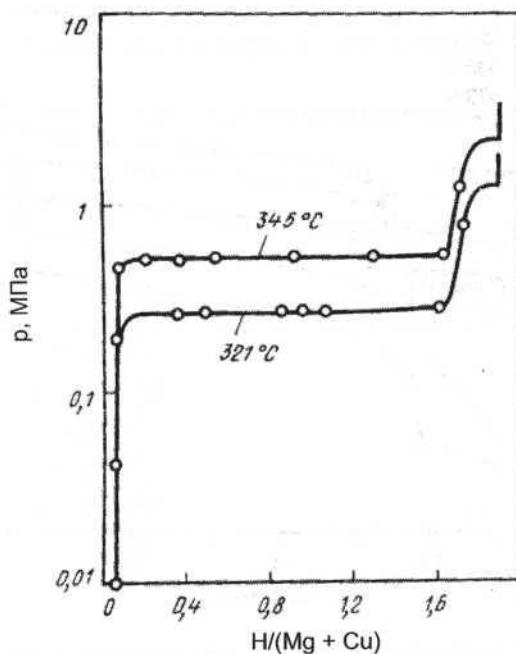


Рис. 2.7.1.4. Изотермы растворимости водорода в сплаве Mg–Cu (массовая доля магния – 90,5 %, меди – 9,5 %) [3, с. 282]

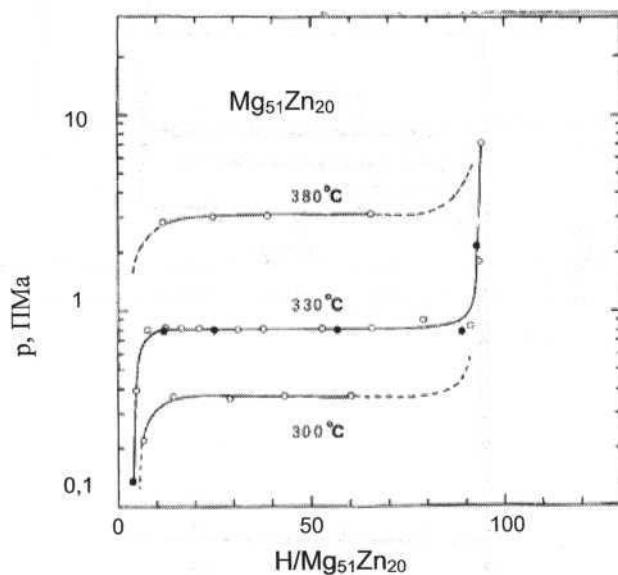


Рис. 2.7.1.5. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$. Десорбция (○) при температурах 300, 330 и 380°C и сорбция (●) при температуре 330°C [4]

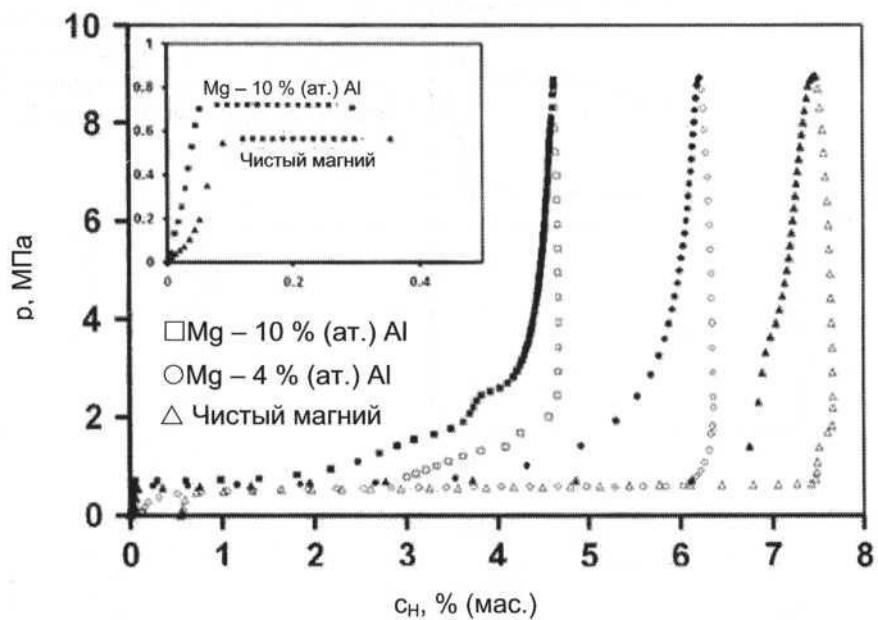


Рис. 2.7.1.6. Изотермы растворимости водорода в сплавах магний – алюминий. Сорбция и десорбция при температуре 350 °C [5]. На врезке показана увеличенная начальная часть изотерм для чистого магния и сплава Mg + 10 % Al

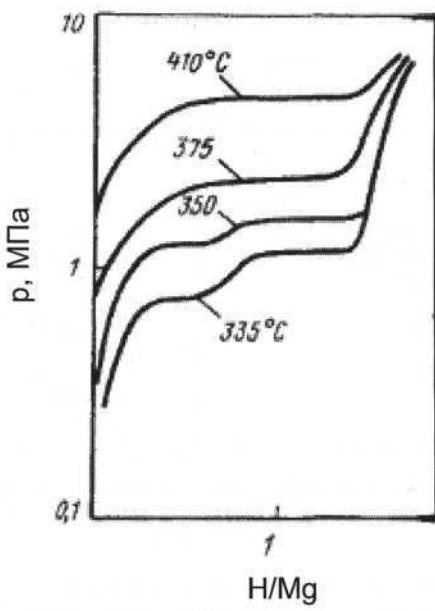


Рис. 2.7.1.7. Изотермы растворимости водорода в сплаве Mg_2Al_3 [3, с. 280; 6, с. 76]

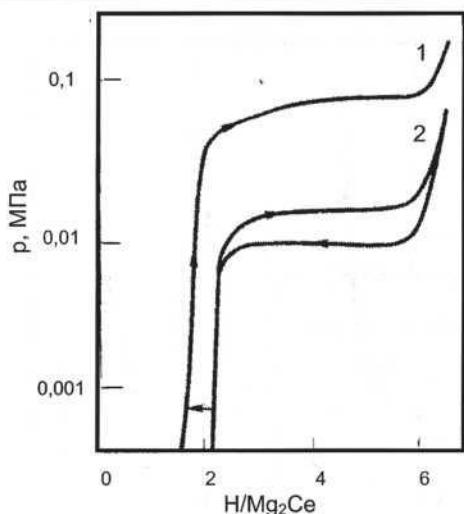


Рис. 2.7.1.8. Изотермы растворимости водорода в сплаве Mg_2Ce при температуре 216 °C для первого (кривая 1) и последующих (кривые 2) циклов [3, 282]

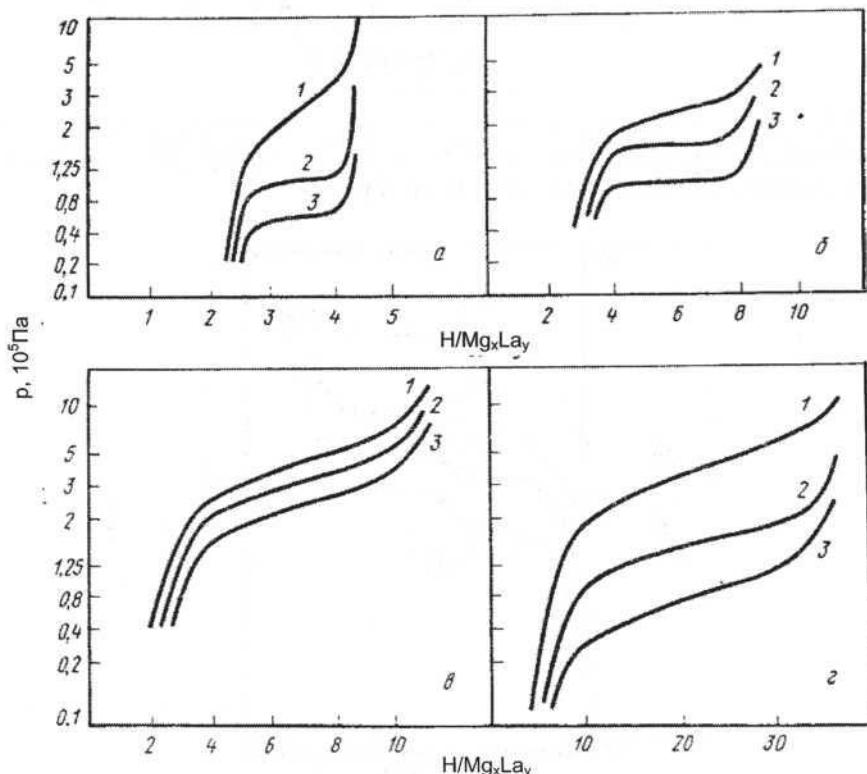


Рис. 2.7.1.9. Изотермы растворимости водорода в сплавах Mg_xLa_y (десорбция): (а) – $MgLa$ (1 – 300, 2 – 290, 3 – 275 °C); (б) – Mg_3La (1 – 300, 2 – 290, 3 – 280 °C); (г) – Mg_4La (1 – 340, 2 – 330, 3 – 315 °C); (г) – $Mg_{17}La_2$ (1 – 340, 2 – 318, 3 – 290 °C) [3, с. 283]

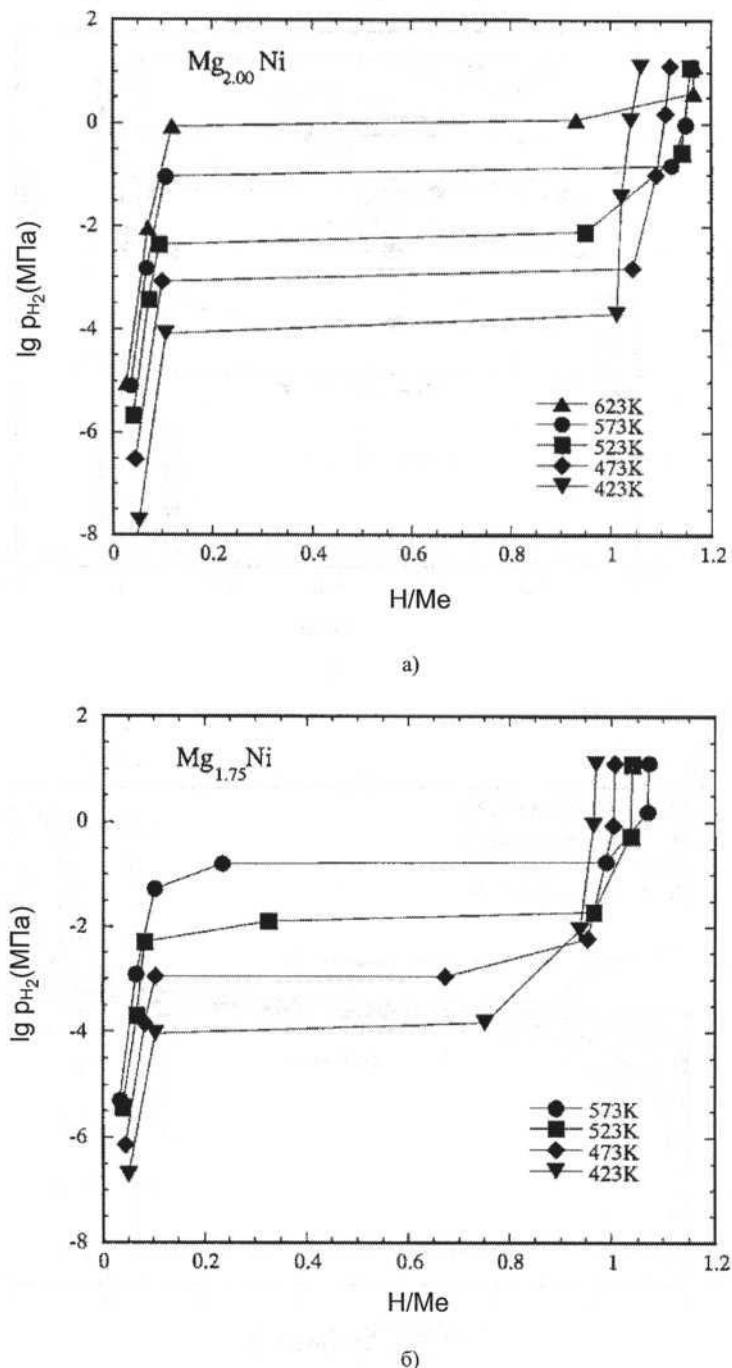


Рис. 2.7.1.10. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg_{2-x}Ni$. Сорбция при температурах 423–623 К. Значения x : 0 (а), 0,25 (б), 0,50 (в) [7]

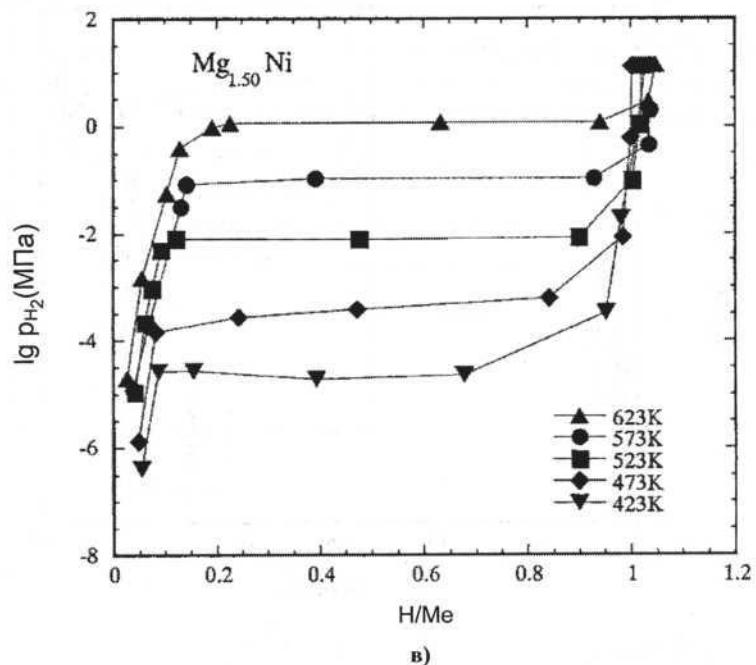
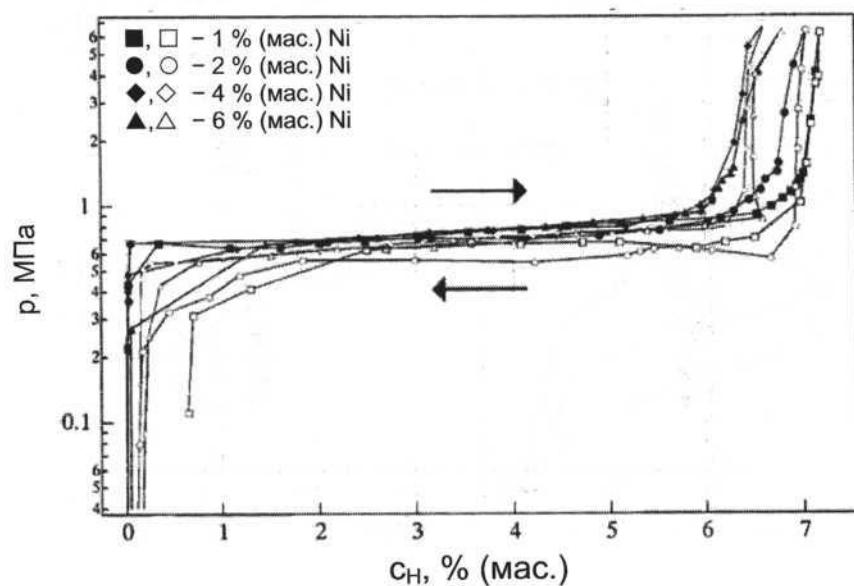


Рис. 2.7.1.10 (окончание)

Рис. 2.7.1.11. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Mg} - \text{Ni}$ при температуре 623 К [8]. Темные символы – сорбция, светлые – десорбция

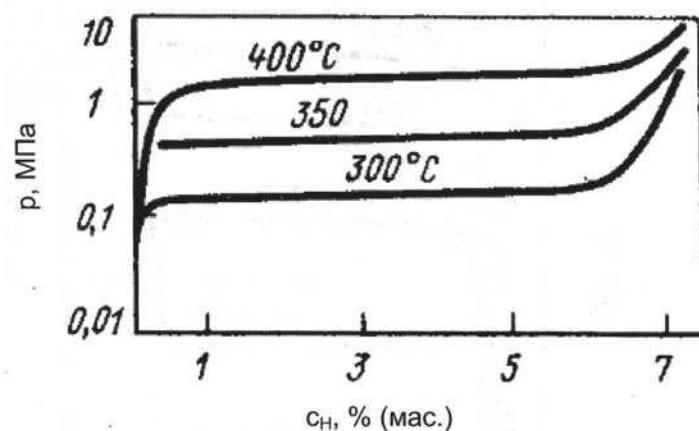


Рис. 2.7.1.12. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Mg_{0,95}Ni_{0,05}$ [3, с. 285]

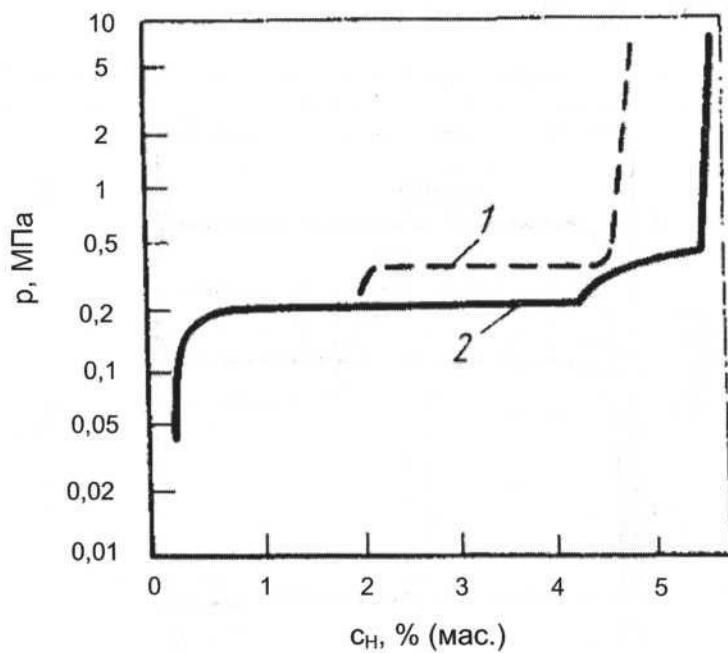


Рис. 2.7.1.13. Изотермы растворимости водорода в сплавах Mg – Mg_2Ni при температуре 302 °C: 1 – 22 % Mg + 78 % Mg_2Ni ; 2 – 67 % Mg + 33 % Mg_2Ni [3, с. 287]

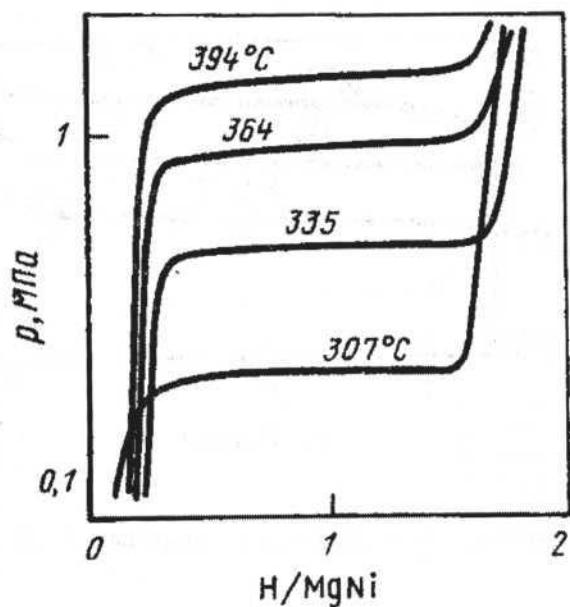


Рис. 2.7.1.14. Изотермы растворимости водорода в сплаве MgNi. Десорбция при температурах 307–394 °C [3, с. 286; 6, с. 77]

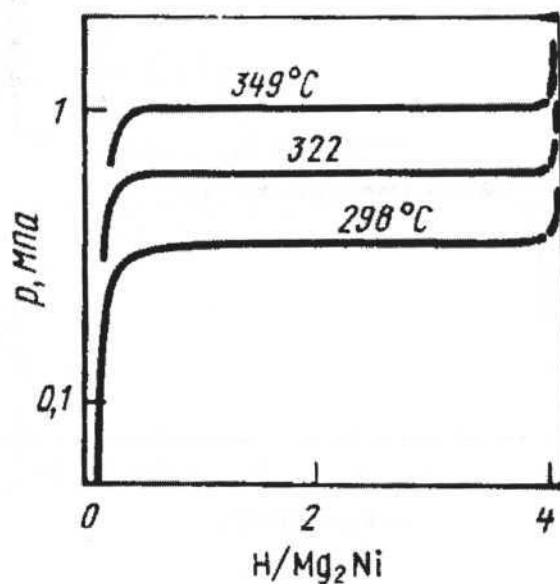


Рис. 2.7.1.15. Изотермы растворимости водорода в сплаве Mg₂Ni [3, с. 286; 6, с. 77]

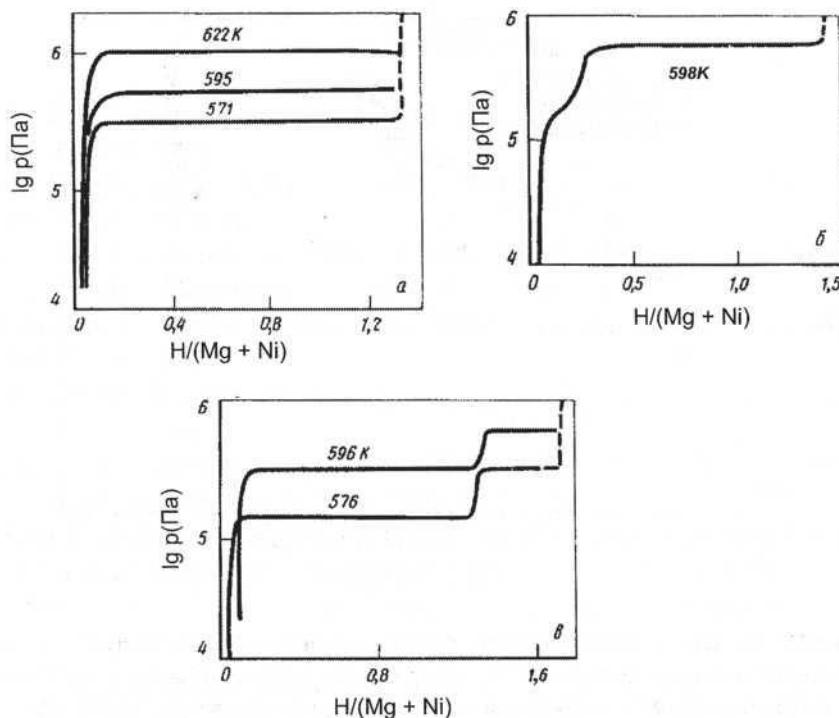


Рис. 2.7.1.16. Изотермы растворимости водорода в сплавах Mg–Ni: (а) – 45,9 % Mg, 54,6 % Ni; (б) – 49,1 % Mg, 50,9 % Ni; (в) – 72,9 % Mg, 25,2 % Ni (по массе) [9]

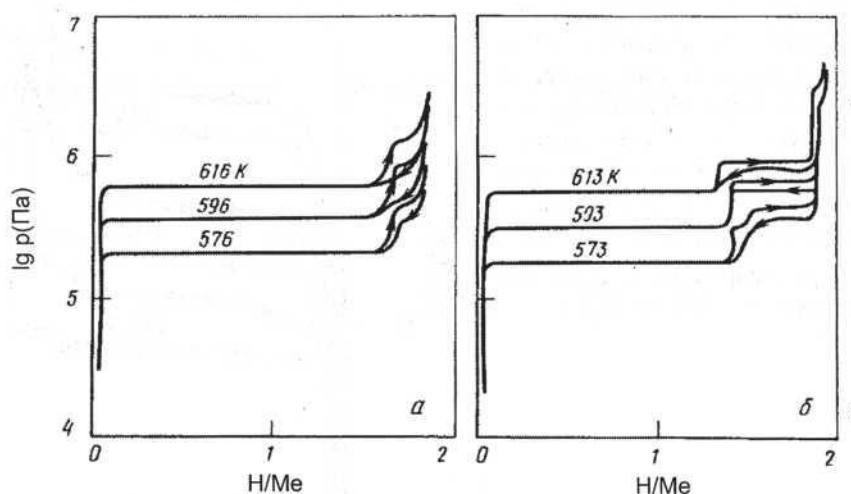


Рис. 2.7.1.17. Изотермы растворимости водорода в сплавах Mg–Ni: (а) – Mg + 10 % Ni (по массе); (б) – Mg + 23,3 % Ni (по массе). Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах 576–616 К (а) и 573–613 К (б) [10; 3, с. 286; 6, с. 78]

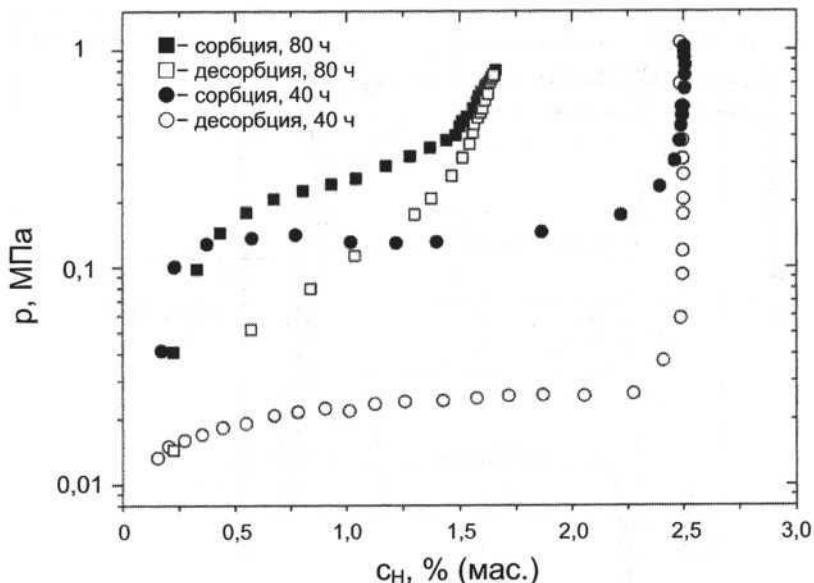
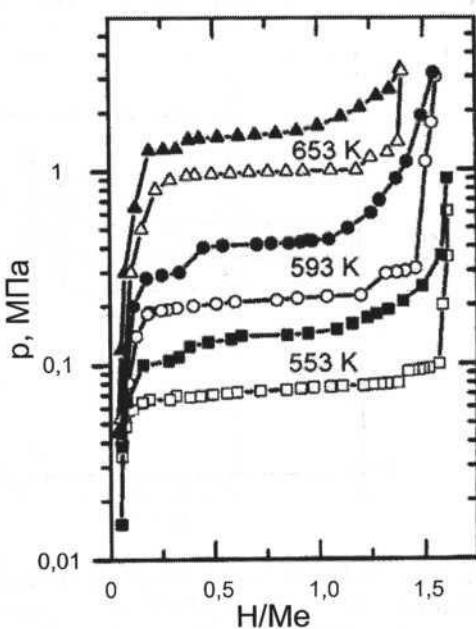


Рис. 2.7.1.18. Изотермы растворимости водорода в сплаве Mg_2Ni , полученном механическим измельчением продукта СВС (гидрида Mg_2NiH_4) с добавлением 5 % (мас.) графита в течение 40 и 80 ч. Сорбция и десорбция при температуре 483 К [11]

Рис. 2.7.1.19. Изотермы растворимости водорода в нанокристаллическом материале, полученном механическим сплавлением смеси состава $2MgH_2 + Co$ в шаровой мельнице (соотношение смеси и стальных шаров – 1 : 8, скорость вращения – 700 об/мин) в атмосфере чистого H_2 при давлении 0,1 МПа в течение 10 ч. Сорбция (■, ●, ▲) и десорбция (□, ○, Δ) при температурах 553, 593, 653 К [12]



Литература

1. Au Y.S. Ponthieu M., van Zwienen M. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1, № 34. P. 9983–9991.
2. Lei J.P., Huang H., Dong X.L. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. Vol. 34, № 19. P. 8127–8134.
3. Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
4. Bruzzone G., Costa G., Ferretti M., Olcese G.L. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1983. Vol. 8, № 6. P. 459–461.
5. Tanniru M., Slattery D.K., Ebrahimi F. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. Vol. 36, № 1. P. 639–647.
6. Гидридные системы : Справ. изд. / Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
7. Kuji T. Hydrogen absorption properties of Mg-Ni alloys prepared by bulk mechanical alloying // *Met. Mater. Int.* 2001. Vol. 7, № 2. P. 169–173.
8. Tomohiro Akiyama, Jun Yagi, Liquan Li. // Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / Под ред. А.Г. Мержанова. Черноголовка, Территория, 2003. С. 352–367.
9. Reilly J.J., Wiswall R.H. // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7, № 11. P. 2254–2256.
10. Akiba E., Nomura K., Ono S., Mizuno Y. // *J. Less Common Metals.* 1982. Vol. 83, № 2. P. L43–L46.
11. Xiaofeng Liu, Yunfeng Zhu, Liquan Li // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32, № 13. P. 2450–2454.
12. Chen J., Takeshita H.T., Chartouni D. et al. // *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36, № 24. P. 5829–5834.

2.7.2. Системы водорода с трехкомпонентными сплавами магния

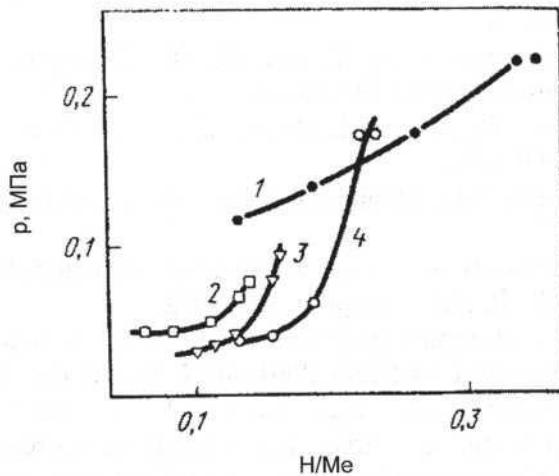


Рис. 2.7.2.1. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg_{0,8}Li_{0,05}X_{0,1}$ при температуре 310°C: 1 - $Mg_{0,85}Li_{0,05}Ni_{0,1}$; 2 - $Mg_{0,85}Li_{0,05}Cu_{0,1}$; 3 - $Mg_{0,85}Li_{0,05}Zn_{0,1}$; 4 - $Mg_{0,85}Li_{0,05}Sn_{0,1}$ (x - Ni, Cu, Zn, Sn) [1; 2, с. 284]

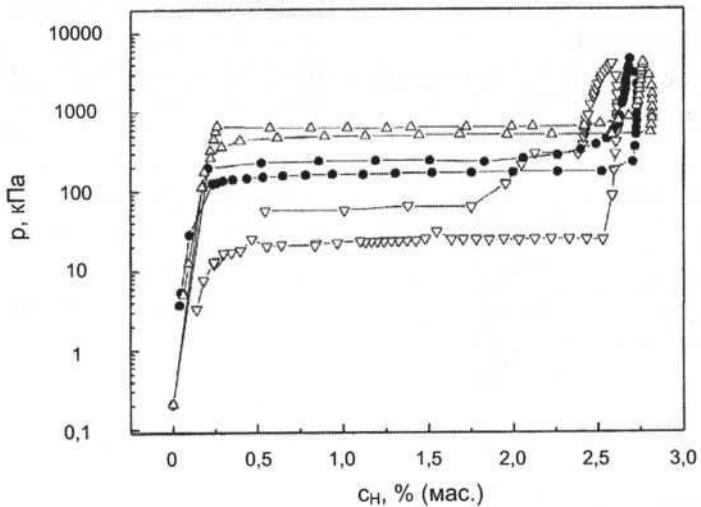


Рис. 2.7.2.2. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Mg_{1,8}Ag_{0,2}Ni$. Сорбция и десорбция при температурах, °C: ∇ - 200, ● - 250, Δ - 300 [3]

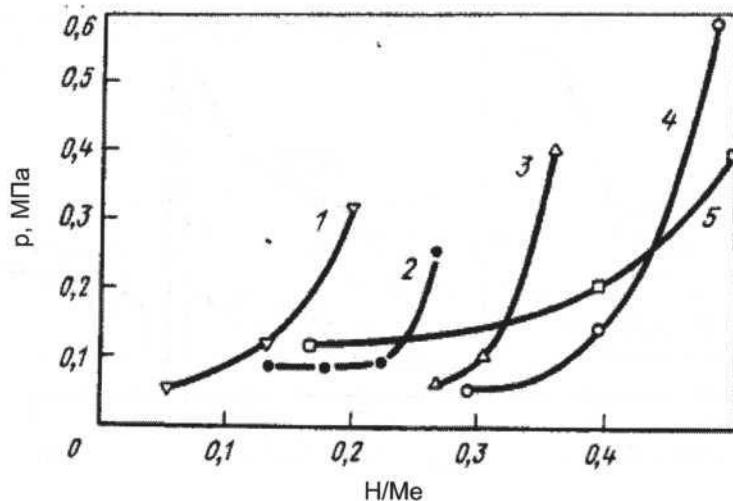


Рис. 2.7.2.3. Изотермы растворимости водорода в сплавах Mg – Li – X (x – Cu, Si, Zn, Sn, Ni) при температуре 310 °C: 1 – $Mg_{0,8}Li_{0,1}Cu_{0,1}$; 2 – $Mg_{0,8}Li_{0,1}Si_{0,1}$; 3 – $Mg_{0,8}Li_{0,1}Zn_{0,1}$; 4 – $Mg_{0,8}Li_{0,1}Sn_{0,1}$; 5 – $Mg_{0,8}Li_{0,1}Ni_{0,1}$ [1;2, с. 283]

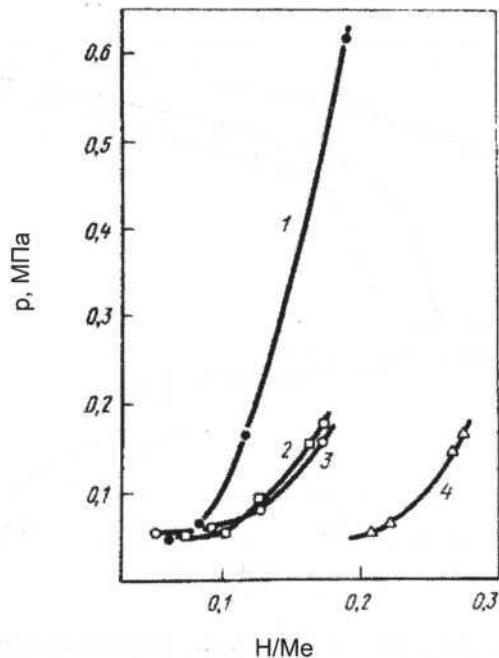


Рис. 2.7.2.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg_xLi_{0,2}X$ (x – Si, Cu, Sn, Zn) при температуре 310 °C: 1 – $Mg_{0,675}Li_{0,2}Si_{0,125}$; 2 – $Mg_{0,7}Li_{0,2}Cu_{0,1}$; 3 – $Mg_{0,7}Li_{0,2}Sn_{0,1}$; 4 – $Mg_{0,7}Li_{0,2}Zn_{0,1}$ [1;2, с. 284]

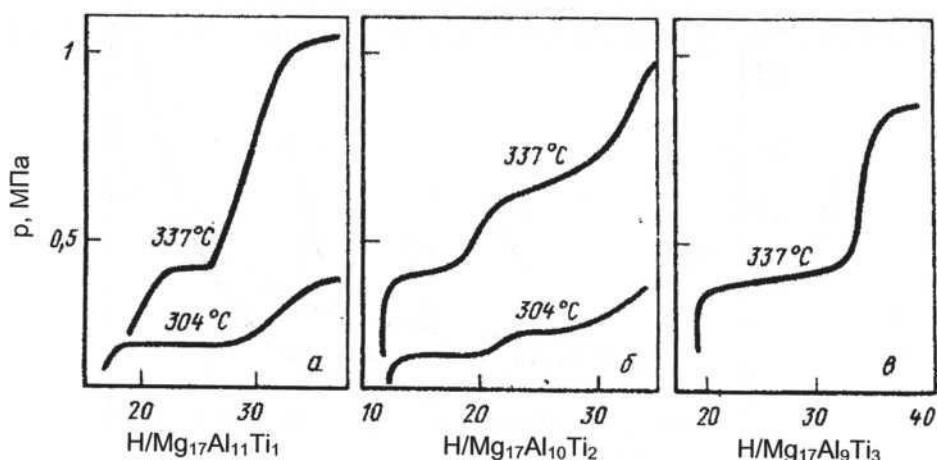


Рис. 2.7.2.5. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg_{17}Al_{12-x}Ti_x$: (а) – $Mg_{17}Al_{11}Ti_1$; (б) – $Mg_{17}Al_{10}Ti_2$; (в) – $Mg_{17}Al_9Ti_3$. Десорбция при температурах 304 и 337 °C [2, с. 281]

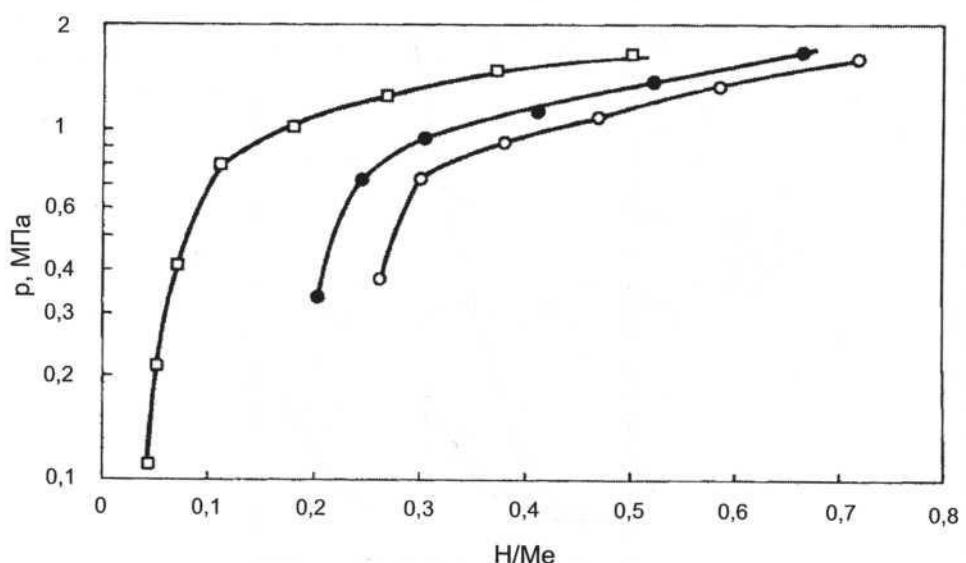


Рис. 2.7.2.6. Изотермы растворимости водорода при температуре 350 °C в сплавах Mg_2Al_3 (□), $Mg_{0,345}Al_{0,609}La_{0,044}$ (●) и $Mg_{0,364}Al_{0,591}La_{0,046}$ (○) [1]

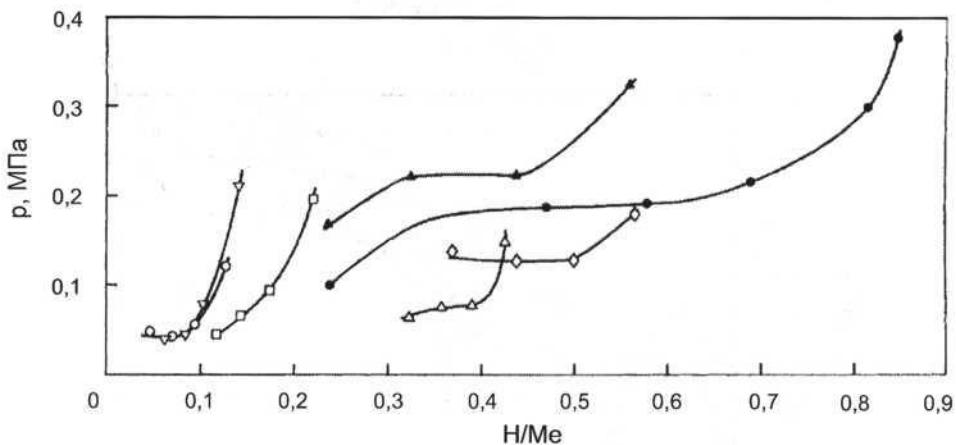


Рис. 2.7.2.7. Изотермы растворимости водорода в сплавах Mg – Al – X(где X – Ni, Sn, Cu, Y, Li, Si, La) при температуре 310 °C(стандартное гидрирование): \diamond – $Mg_{0,59}Al_{0,36}Ni_{0,05}$; \circ – $Mg_{0,59}Al_{0,36}Sn_{0,05}$; \square – $Mg_{0,56}Al_{0,34}Cu_{0,10}$; \blacktriangle – $Mg_{0,59}Al_{0,36}Y_{0,05}$; Δ – $Mg_{0,59}Al_{0,36}Li_{0,05}$; ∇ – $Mg_{0,59}Al_{0,36}Si_{0,05}$; \bullet – $Mg_{0,59}Al_{0,36}La_{0,05}$ [1]

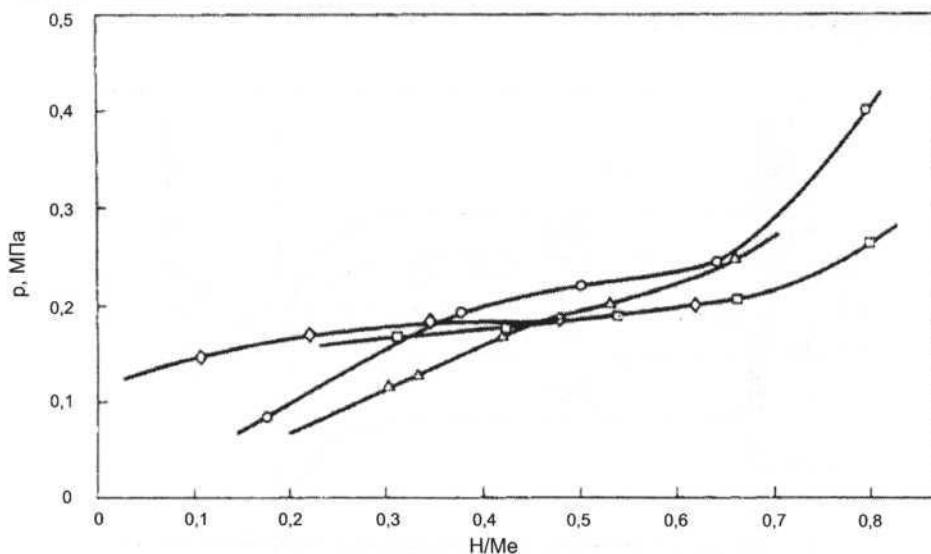


Рис. 2.7.2.8. Изотермы растворимости водорода в сплавах Mg – Al – P3M при температуре 310 °C (длительное гидрирование): \circ – $Mg_{0,56}Al_{0,34}Y_{0,10}$; Δ – $Mg_{0,56}Al_{0,34}MM_{0,10}$ (MM – мишметаллы); \square – $Mg_{0,56}Al_{0,34}YM_{0,10}$ (YM – иттриевый мишметалл); \diamond – $Mg_{0,56}Al_{0,34}La_{0,10}$ [1]

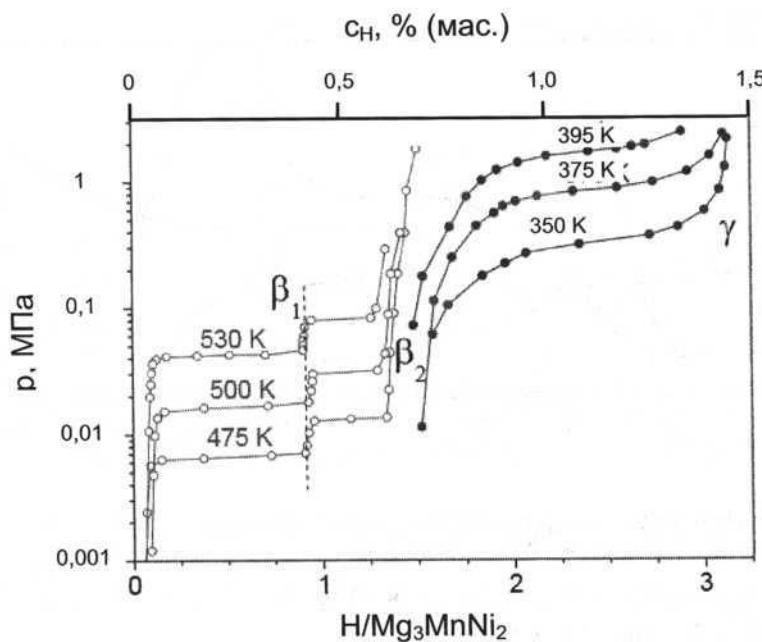


Рис. 2.7.2.9. Изотермы растворимости водорода в сплаве Mg_3MnNi_2 . Десорбция при температурах 350–530 К [4, 5]

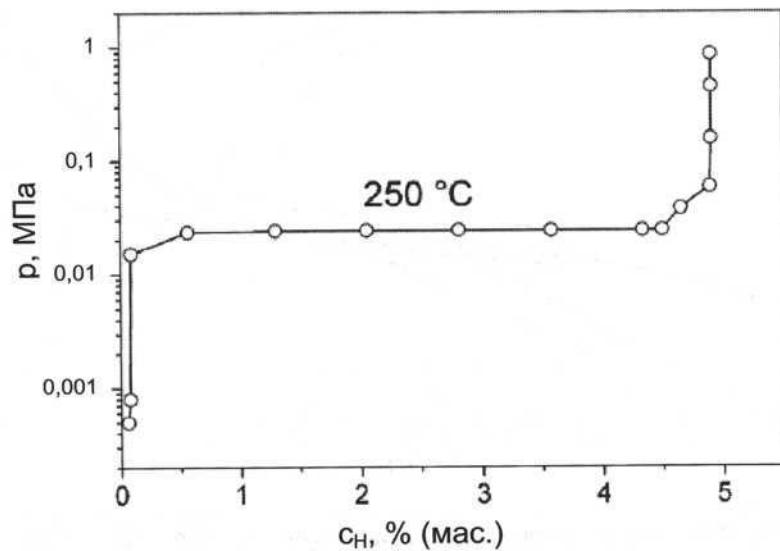


Рис. 2.7.2.10. Изотерма растворимости водорода в сплаве $\text{Mg}_{88}\text{Mn}_4\text{Ni}_8$. Десорбция при температуре 250 °C [5]

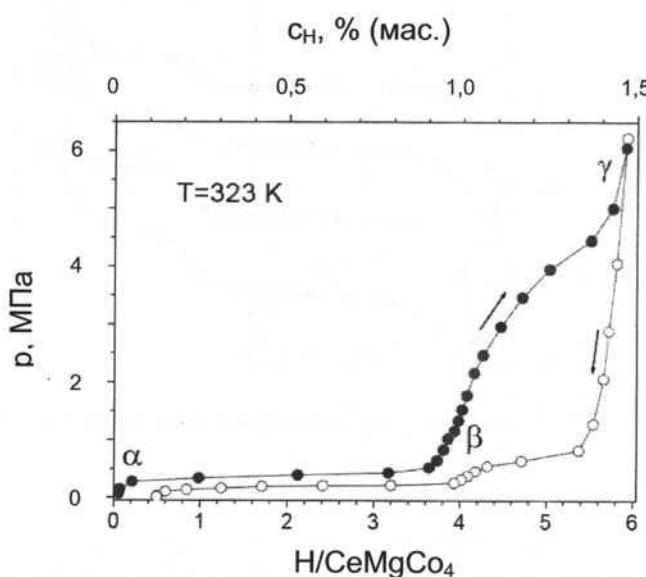


Рис. 2.7.2.11. Изотермы растворимости водорода в сплаве CeMgCo₄. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 323 К [4, 6]

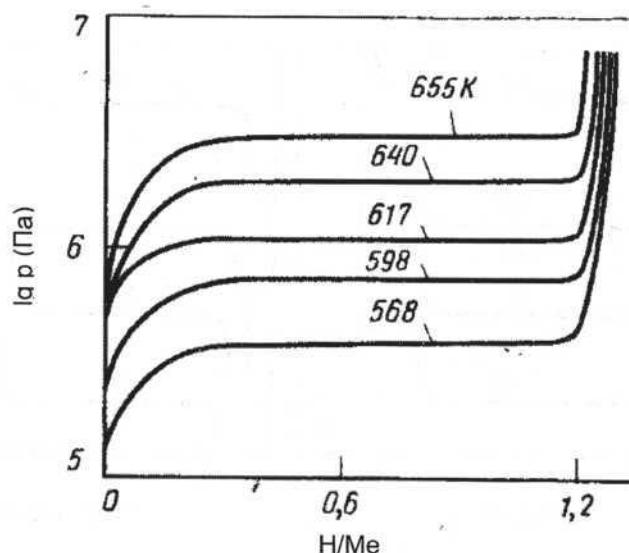


Рис. 2.7.2.12. Изотермы растворимости водорода в сплаве Mg_{1,92}Al_{0,08}Ni. Десорбция при температурах 568–655 К [2, с. 287; 7, с. 76]

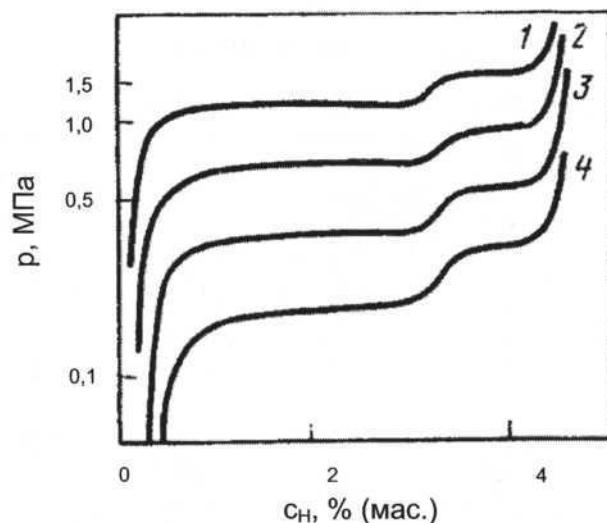


Рис. 2.7.2.13. Изотермы растворимости водорода в сплаве на основе магния. Массовая доля компонентов, %: Mg – 54,3; Mm – 23,5; Ni – 22,2. Десорбция при температурах, °С: 1 – 380, 2 – 350, 3 – 330, 4 – 320 [2, с. 285]

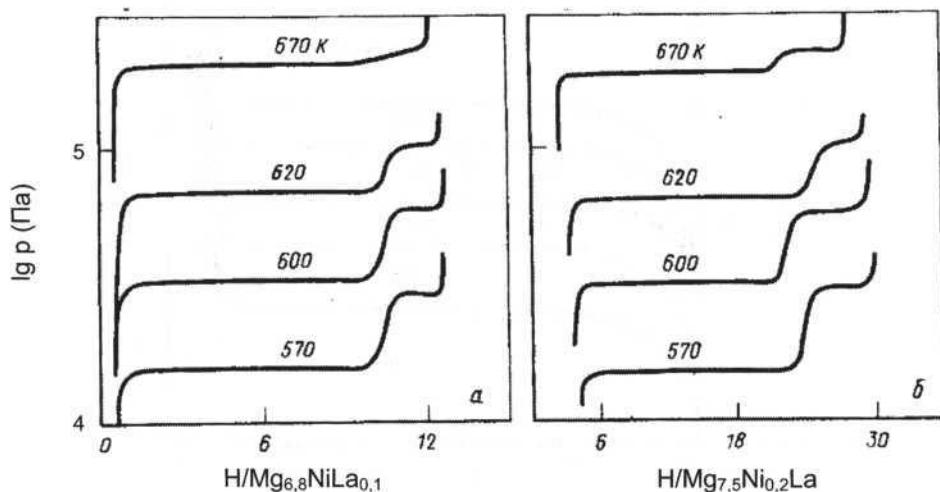


Рис. 2.7.2.14. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg_{6,8}NiLa_{0,1}$ (а) и $Mg_{7,5}Ni_{0,2}La$ (б). Десорбция при температурах 570–670 К [7, с. 80]

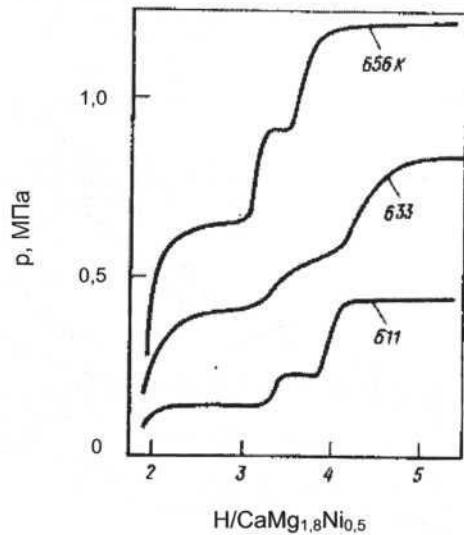


Рис. 2.7.2.15. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{CaMg}_{1,8}\text{Ni}_{0,5}$. Десорбция при температурах 611, 633 и 656 К [7, с. 80]

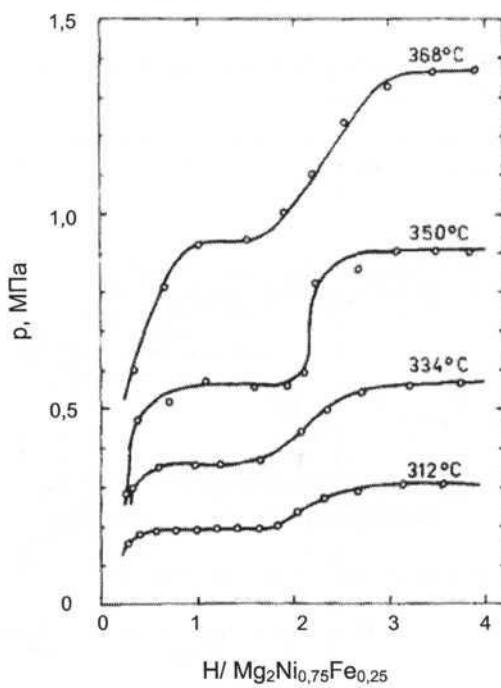


Рис. 2.7.2.16. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$. Десорбция при температурах 312–368 °C [8]

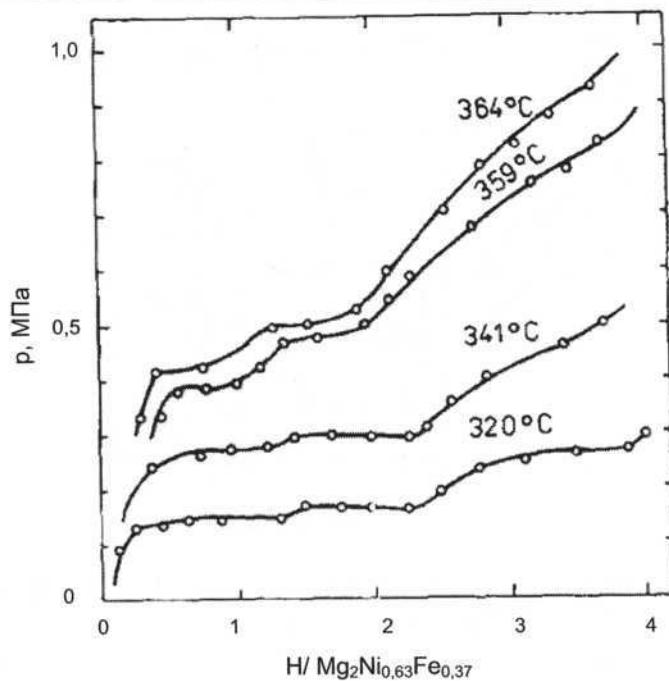


Рис. 2.7.2.17. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0,63}\text{Fe}_{0,37}$. Десорбция при температурах 320–364 °C [8]

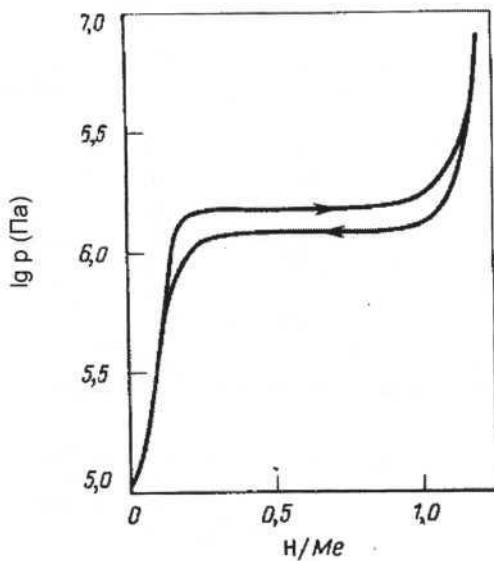


Рис. 2.7.2.18. Изотермы растворимости водорода в сплаве $\text{Mg}_2\text{Ni}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}$. Сорбция (→) и десорбция (←) при температуре 623 K [2, с. 288; 7, с. 79]

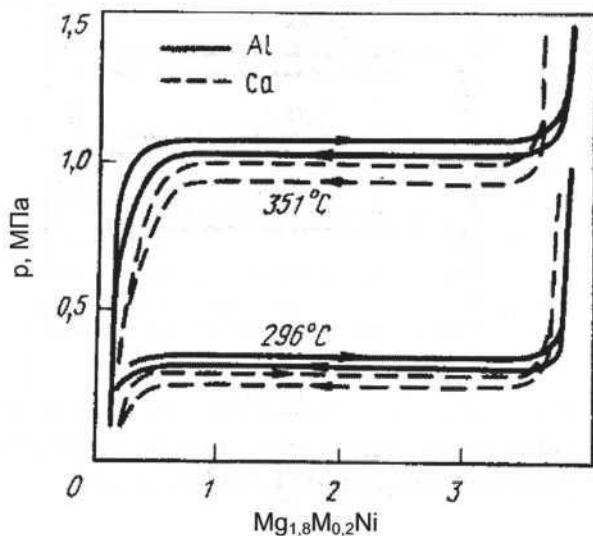


Рис. 2.7.2.19. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg_{1,8}M_{0,2}Ni$ (M – Al, Ca). Сорбция (→) и десорбция (←) при температурах 296 и 351 °C [2, с. 287]

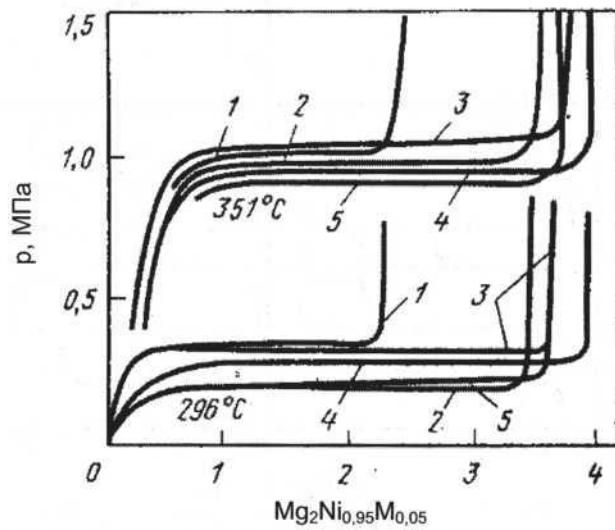


Рис. 2.7.2.20. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg_2Ni_{0,95}M_{0,05}$, где M: 1 – V; 2 – Cr; 3 – Mn; 4 – Fe; 5 – Co [2, с. 287]

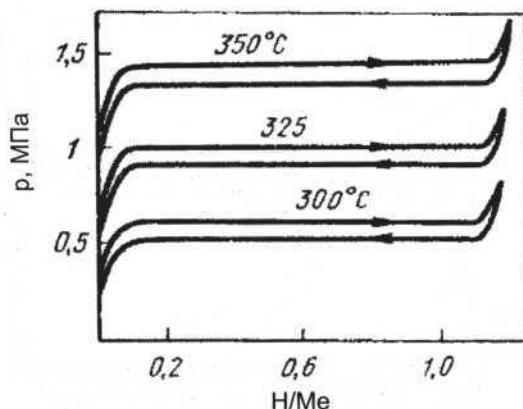


Рис. 2.7.2.21. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Mg_2Ni_{0,75}Cu_{0,25}$. Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 300, 325 и 350 °C [2, с. 288]

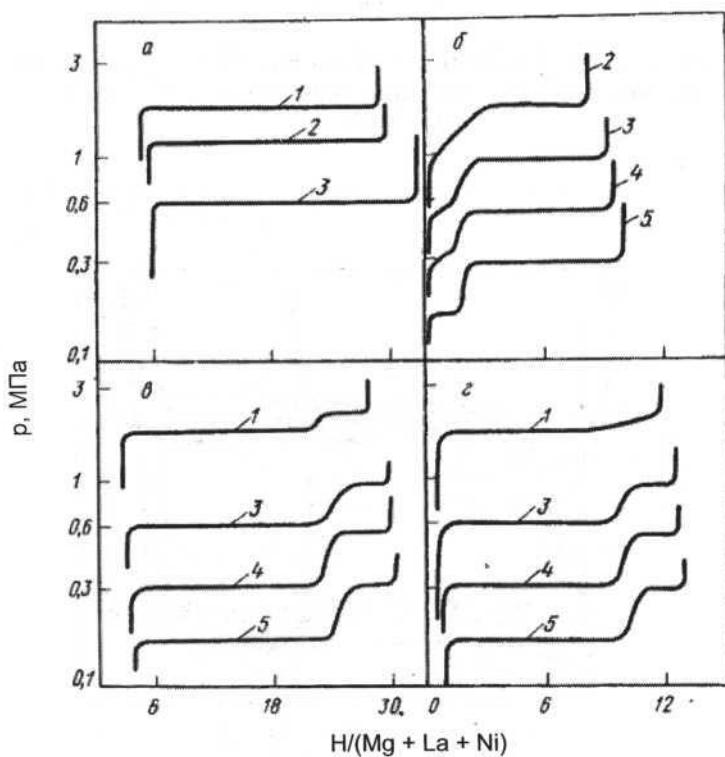


Рис. 2.7.2.22. Изотермы растворимости водорода в сплавах Mg — Ni — La: (a) — $Mg_{17}La_2$; (б) — первичный Mg_2Ni и эвтектика $Mg + Mg_2Ni$; (в) — эвтектика $Mg_2Ni + Mg_{17}La_2$; (г) — эвтектика $Mg + Mg_2Ni + Mg_{17}La_2$. Диссоциация гидридов при температурах, °C: 1 — 397; 2 — 377; 3 — 347; 4 — 327; 5 — 297 [2, с. 289]

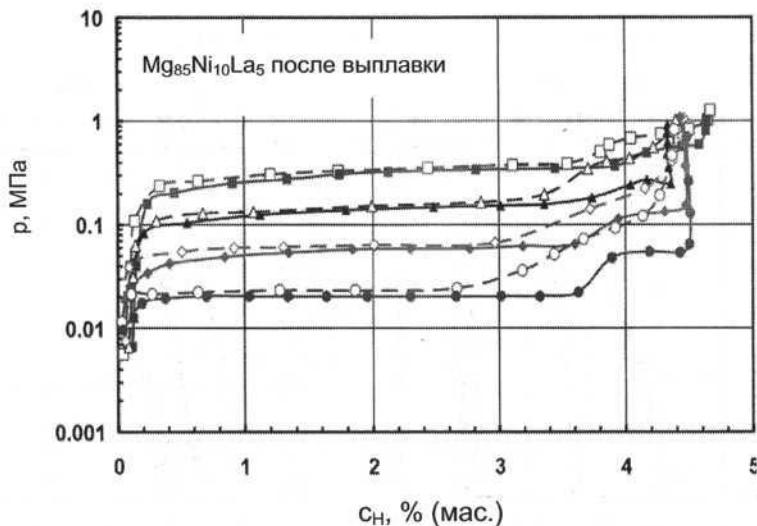


Рис. 2.7.2.23. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Mg_{85}Ni_{10}La_5$ (интерметаллид в состоянии после выплавки в герметичном стальном тигле в атмосфере аргона при температуре 900 °C и медленного охлаждения). Сорбция и десорбция при температурах, °C: ○ – 240, ◇ – 270, Δ – 300, □ – 330 (сорбция); ● – 240, ♦ – 270, ▲ – 300, ■ – 330 (десорбция) [9]

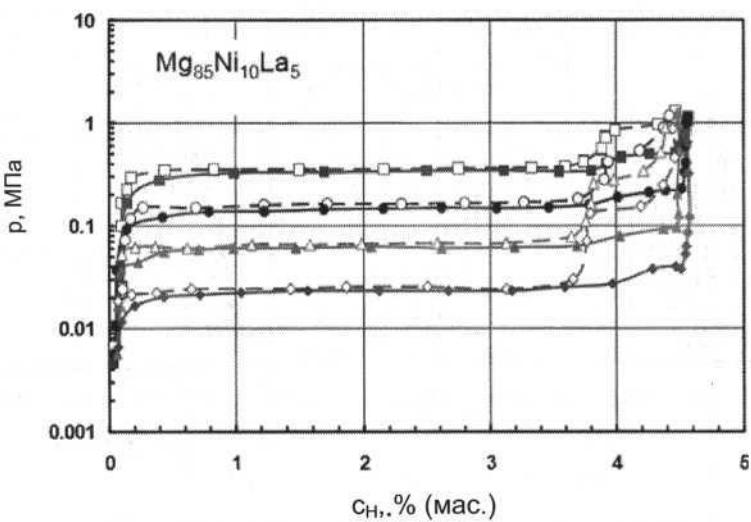


Рис. 2.7.2.24. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Mg_{85}Ni_{10}La_5$ (аморфный материал в виде ленточек толщиной 20 мкм и шириной 1 мм, полученных из литого интерметаллида методом быстрой закалки). Сорбция и десорбция при температурах, °C: ◇ – 240, Δ – 270, ○ – 300, □ – 330 (сорбция); ♦ – 240, ▲ – 270, ● – 300, ■ – 330 (десорбция) [9]

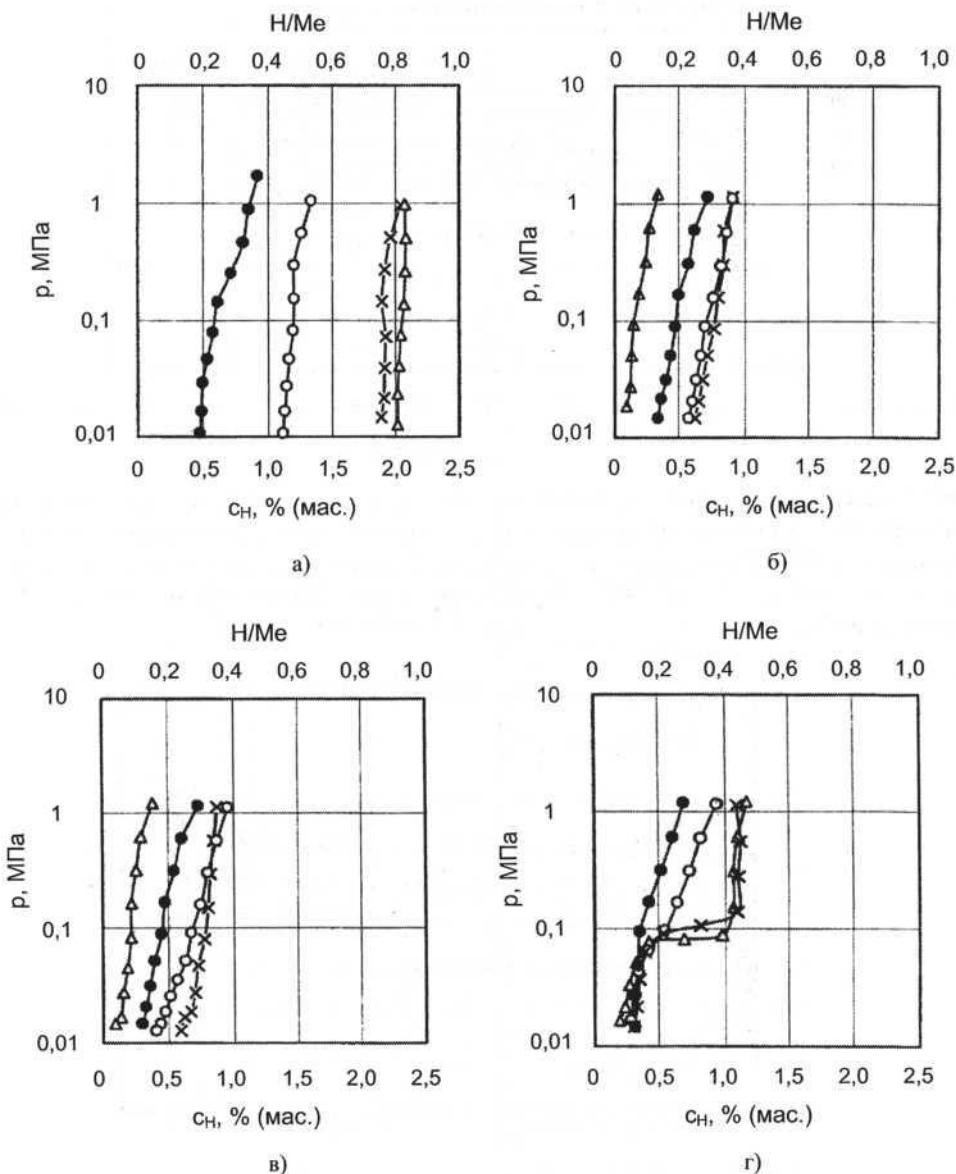


Рис. 2.7.2.25. Изотермы растворимости водорода в сплавах $MgNi_{0.86}M1_{0.03}$, где $M1 = Cr(\bullet)$, $Fe(\circ)$, $Co(\Delta)$, $Mn(x)$. Десорбция при температурах, К: (а) – 423, (б) – 473, (в) – 523, (г) – 573 [10]

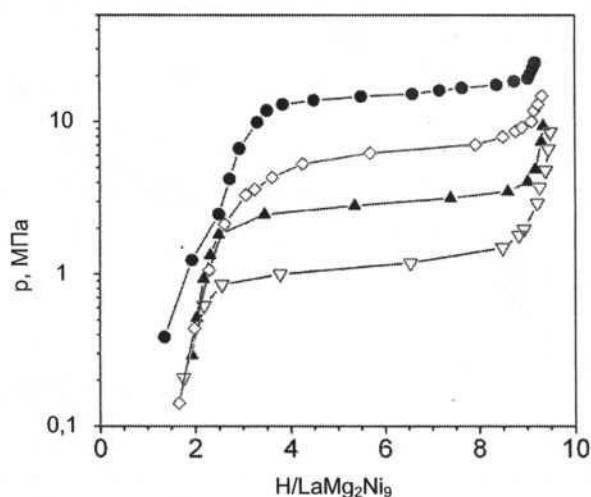


Рис. 2.7.2.26. Изотермы растворимости водорода в сплаве LaMg_2Ni_9 . Сорбция при температурах: ● – 293, ◇ – 273, ▲ – 253, ▽ – 233 K [11]

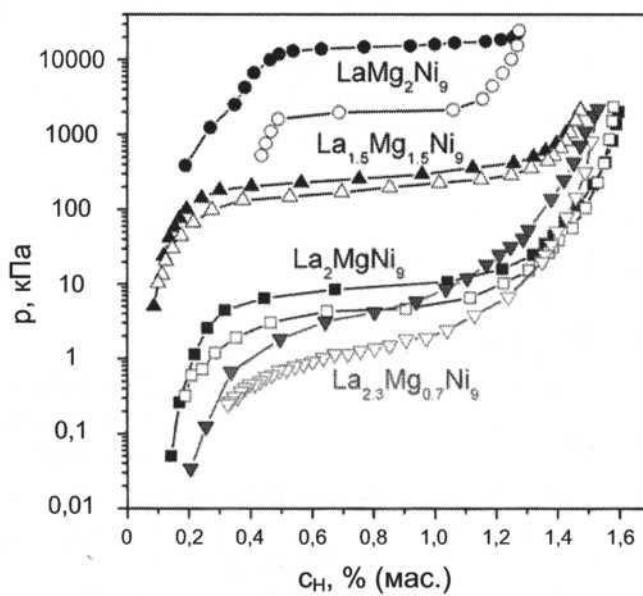


Рис. 2.7.2.27. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{La}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_9$. Сорбция (темные символы) и десорбция (светлые символы) при температуре 293 K [11]

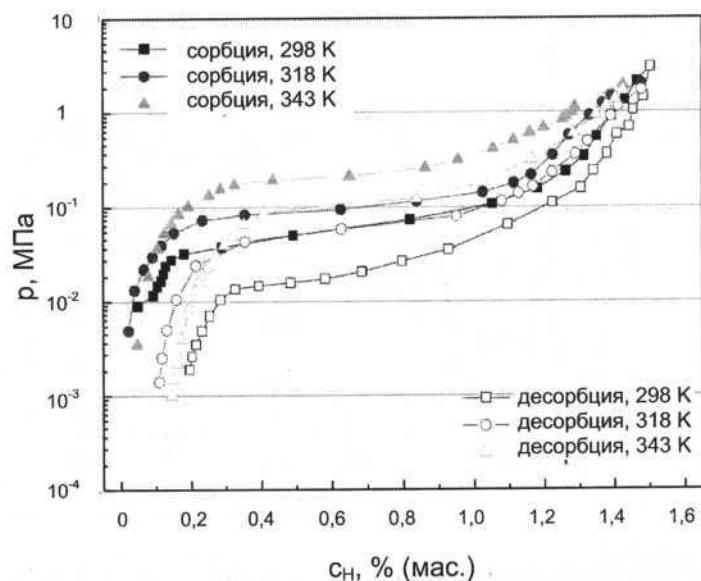


Рис. 2.7.2.28. Изотермы растворимости водорода в сплаве Pr_2MgNi_9 . Сорбция и десорбция при температурах 298, 318 и 343 К [12]

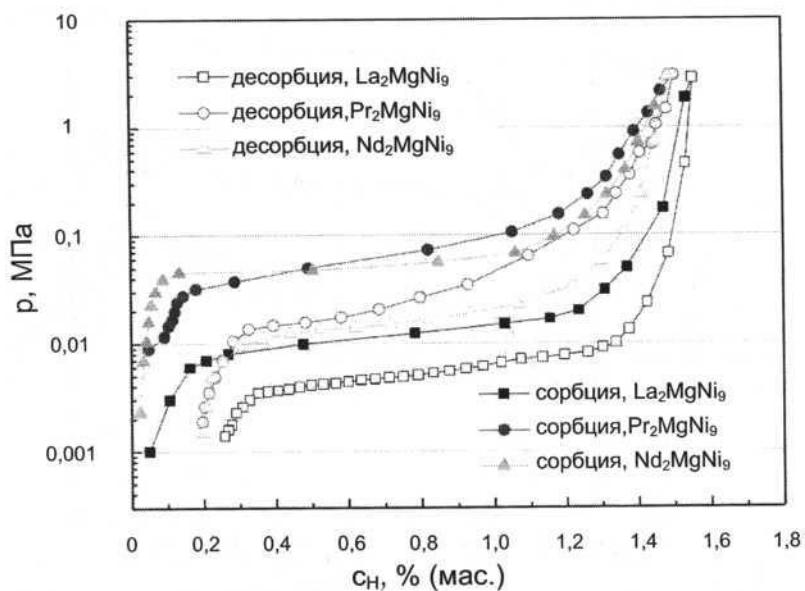


Рис. 2.7.2.29. Изотермы растворимости водорода в сплавах RE_2MgNi_9 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [12]

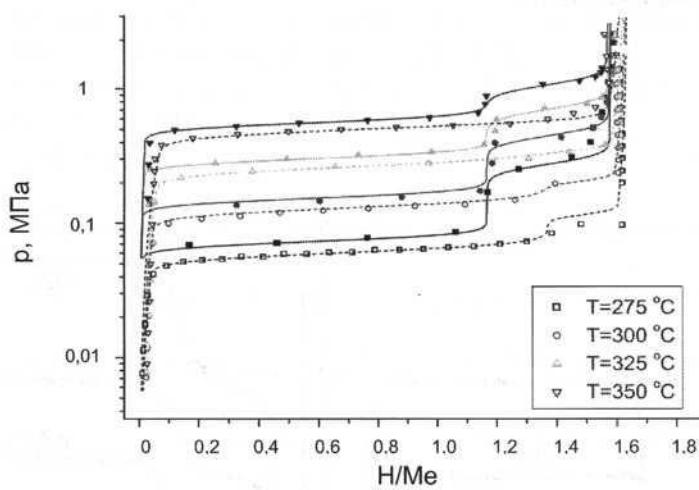
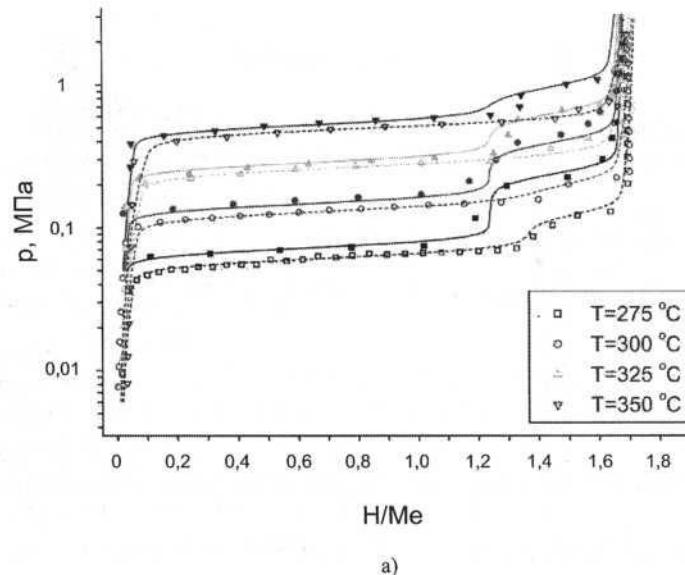


Рис. 2.7.2.30. Расчетные и экспериментальные изотермы растворимости водорода в сплаве Mg–Ni–Mm (массовая доля компонентов, %: магний – 72, никель – 20, лантановый мишметалл – 8), полученном методами: (а) – индукционной плавки в атмосфере аргона; (б) – быстрой закалки при скорости вращения медного диска 1000 об/мин; (в) – быстрой закалки при скорости вращения медного диска 2000 об/мин. Сорбция (сплошные линии и темные символы) и десорбция (пунктирные линии и светлые символы) при температурах 275–350 °C[13]

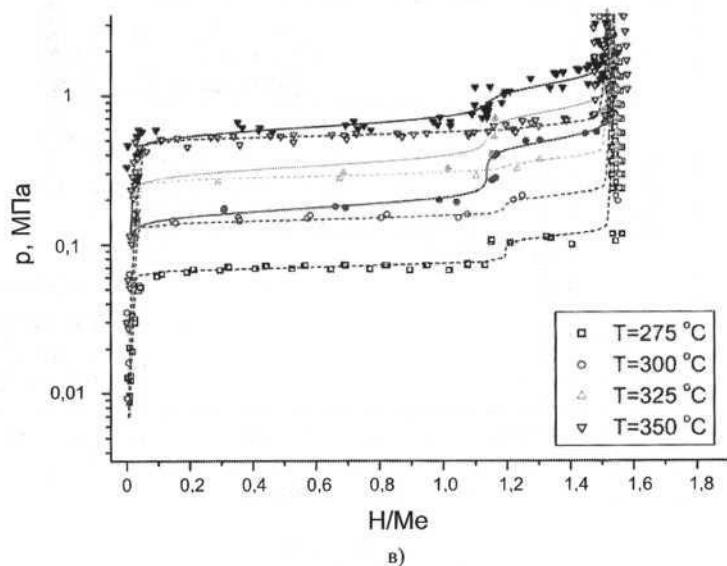
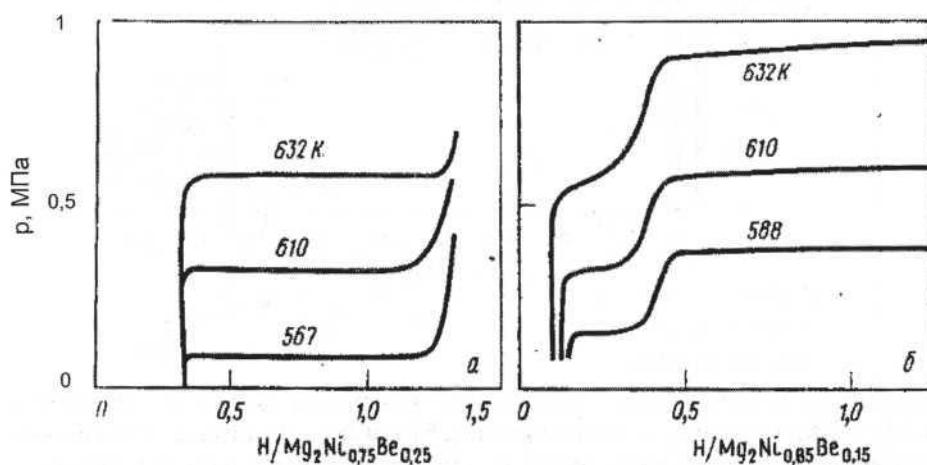


Рис. 2.7.2.30 (окончание)

Рис. 2.7.2.31. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg_2Ni_{0,75}Be_{0,25}$ (а) и $Mg_2Ni_{0,85}Be_{0,15}$ (б). Десорбция при температурах 567–632 К и 588–632 К [2, с. 288; 7, с. 77]

Литература

1. Nachman J.F., Rohy D.A.// Metal-Hydrogen Systems : Proc. Miami Inter. Symp. (Miami Beach, Florida, U.S.A., 13–15 Apr. 1981) / Ed. by T.N. Veziroglu. Oxford [etc.] : Pergamon Press, 1982. P. 557–600.
2. Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
3. Lian-bang Wang, Yuan-hua Tang, Yi-jing Wangetal.// J. Alloys Compounds. 2002. Vol. 336, № 1–2. P. 297–300.
4. Денис Р.В., Березовец В.В., Ковалчук И.В. и др. // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов : Сб. тезисов ICHMS'2009 (Ялта, 25–31 авг. 2009 г.). Киев : АНЕУ, 2009. С. 42–43.
5. Denys R.V., Zavaliv I.Yu., Paul-Boncour V. et al. // Intermetallics. 2010. Vol. 18, № 8. P. 1579–1585.
6. Матысиная З.А., Боцьва Н.П., Елина Е.В., Девяткина М.Е. Исследование изотерм сорбции водорода в системе магниевых интерметаллидов [Электронный ресурс] // Publishing house Educationand Sciences. г. о.: Архив научных публикаций). URL : http://www.rusnauka.com/34_NIEK_2013/Phisica/2_151426.doc.htm (дата обращения: 20.06.2016).
7. Гидридные системы : Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
8. Lupu D., Biris A., Indrea E. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 1983. Vol. 8, № 10. P. 797–799.
9. Tanaka K.// Hydrogen Storage / Ed. by J. Liu. Rijeka : In Tech, 2012. Ch. 5. P. 119–146.
10. Tsushio Y., Enoki H., Akiba E.// J. Alloys Compounds. 1998. Vol. 281, № 2. P. 301–305.
11. Denys R.V., Yartys V.A.// J. Alloys Compounds. 2011. Vol. 509, Suppl. P. S540–S548.
12. Lu Zhang, Wenkai Du, Shumin Han et al.// Electrochim. Acta. 2015. Vol. 173. P. 200–208.
13. Ying Wu, Lototskyy M.V., Solberg J.K., Yartys V.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, № 2. P. 1495–1508.

2.7.3. Системы водорода со сплавами магния, состоящими из четырех и более компонентов

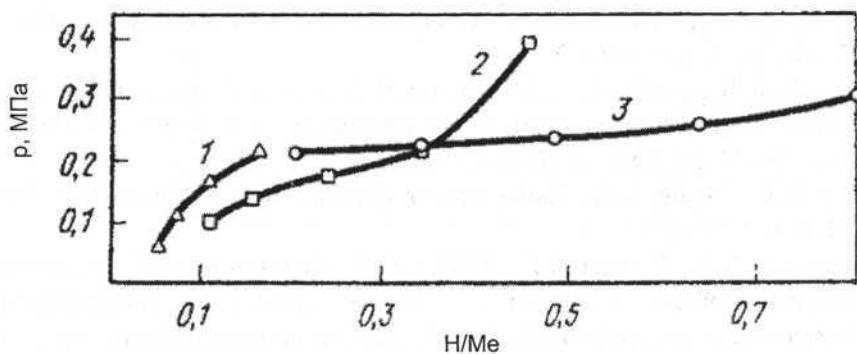


Рис. 2.7.3.1. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg_{0,7}Li_{0,1}Ni_{0,1}X_{0,1}$ ($X = Zn, Cu, Sn$) при температуре 310 °C: 1 – $Mg_{0,7}Li_{0,1}Ni_{0,1}Zn_{0,1}$; 2 – $Mg_{0,7}Li_{0,1}Ni_{0,1}Cu_{0,1}$; 3 – $Mg_{0,7}Li_{0,1}Ni_{0,1}Sn_{0,1}$ [1; 2, с. 284]

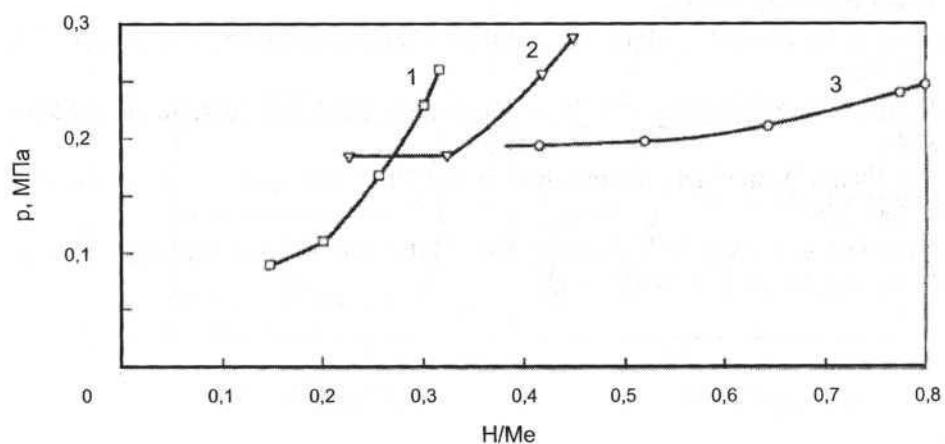


Рис. 2.7.3.2. Изотермы давления водорода для систем $Mg_{0,8}Li_{0,05}Ni_{0,1}X_{0,05}$ ($X = Zn, Cu, Sn$) H_2 при температуре 310 °C: 1 – $Mg_{0,8}Li_{0,05}Ni_{0,1}Cu_{0,05}$; 2 – $Mg_{0,8}Li_{0,05}Ni_{0,1}Zn_{0,05}$; 3 – $Mg_{0,8}Li_{0,05}Ni_{0,1}Sn_{0,05}$ [1; 2, с. 284]

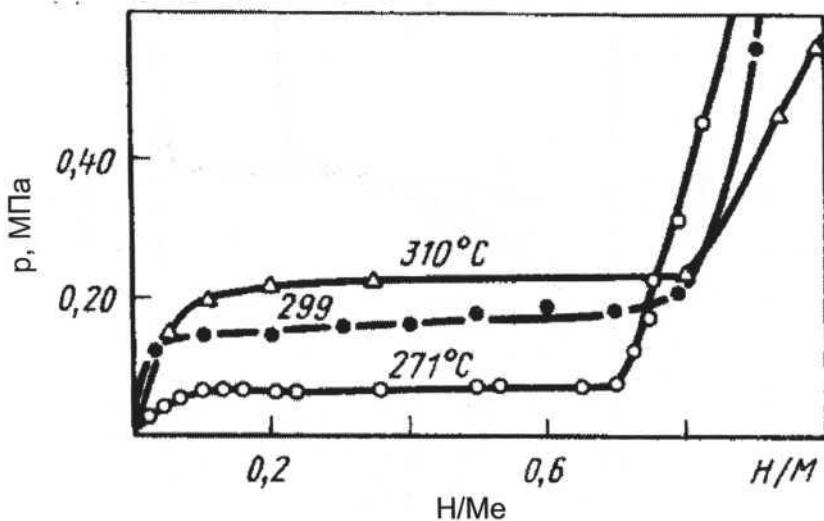


Рис. 2.7.3.3. Изотермы растворимости водорода в сплаве $Mg_{0,845}Ni_{0,05}Cu_{0,1}Y_{0,005}$. Десорбция при температурах 271, 299 и 310 °C [2, с. 290]

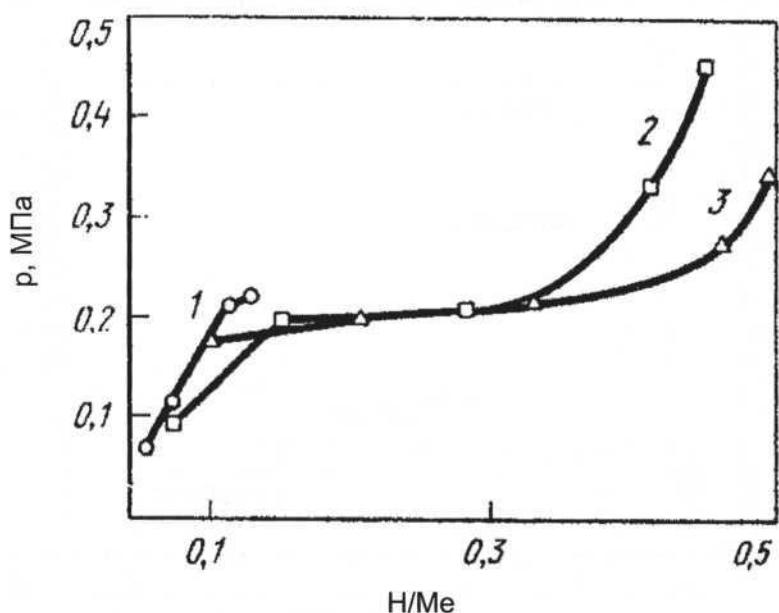


Рис. 2.7.3.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg - Li - Ni - Sn - X$ ($x - Si, Cu, Zn$) при температуре 310 °C: 1 – $Mg_{0,67}Li_{0,11}Ni_{0,11}Sn_{0,06}Si_{0,06}$; 2 – $Mg_{0,67}Li_{0,11}Ni_{0,11}Sn_{0,06}Cu_{0,06}$; 3 – $Mg_{0,7}Li_{0,1}Ni_{0,1}Sn_{0,05}Zn_{0,05}$ [1; 2, с. 285]

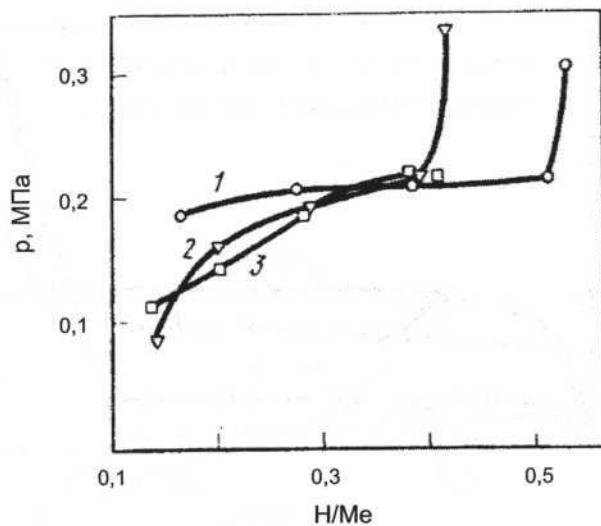


Рис. 2.7.3.5. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg - Li - Ni - Sn - X$ ($x - Cu, Sn, Zn$) при температуре $310^{\circ}C$: 1 – $Mg_{0,725}Li_{0,1}Ni_{0,1}Sn_{0,05}Cu_{0,025}$; 2 – $Mg_{0,725}Li_{0,1}Ni_{0,1}Sn_{0,025}Zn_{0,025}Cu_{0,025}$; 3 – $Mg_{0,75}Li_{0,1}Ni_{0,05}Sn_{0,05}Cu_{0,05}$ [1; 2, с. 285]

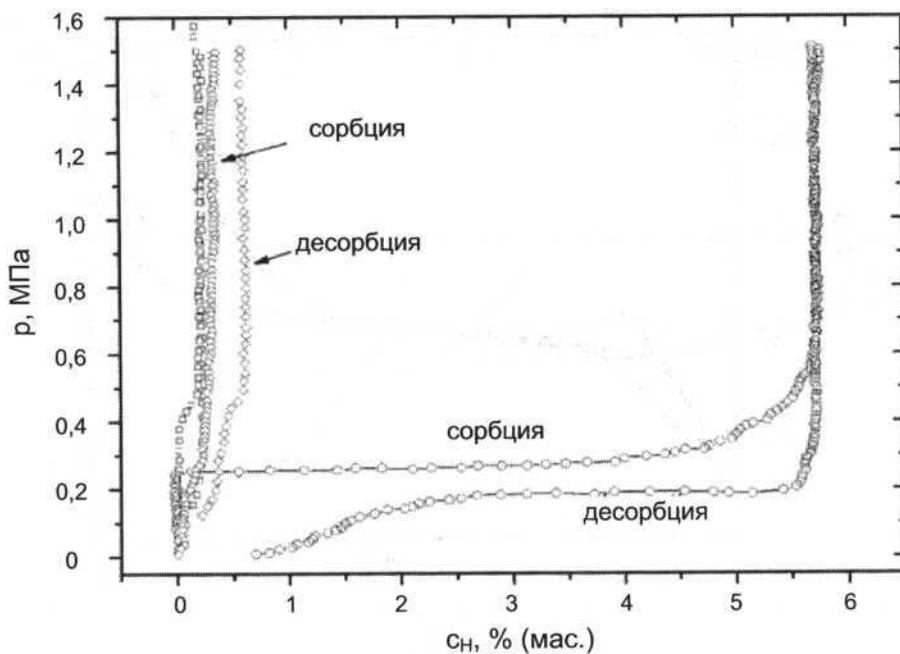


Рис. 2.7.3.6. Изотермы растворимости водорода в неактивированном композите $MgH_2 - 10\% \text{ (мас.) } ZrCrNi$ [3]. Сорбция и десорбция при температурах: $\square - 200, \diamond - 250, \circ - 300^{\circ}C$. При 200 и $250^{\circ}C$ гидрид не образуется

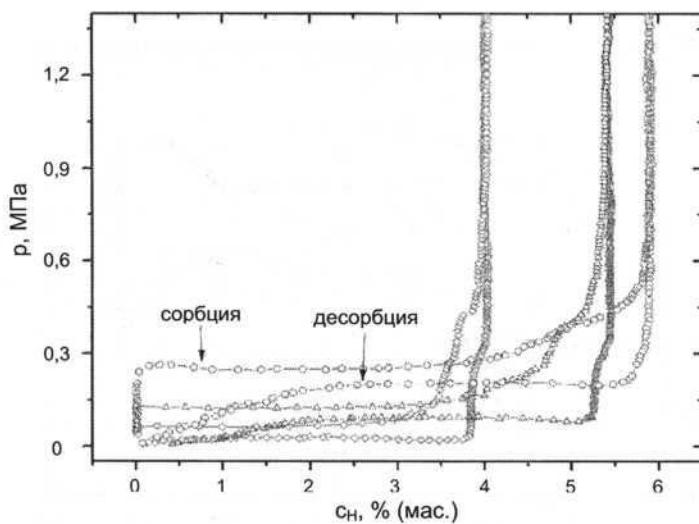


Рис. 2.7.3.7. Изотермы растворимости водорода в неактивированном композите MgH_2 – 10% (мас.) ZrCrNi после 5 циклов гидрирования [3]. Сорбция и десорбция при температурах: \diamond – 200, Δ – 275, \circ – 300 °C

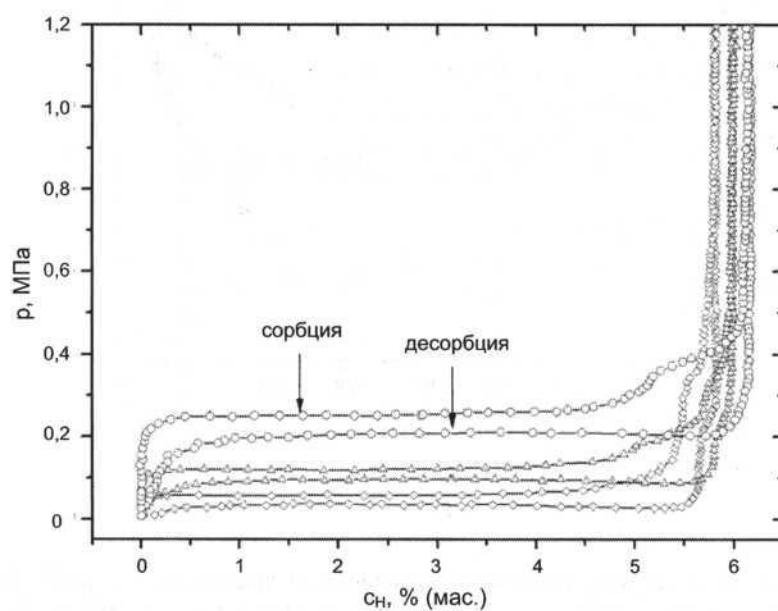
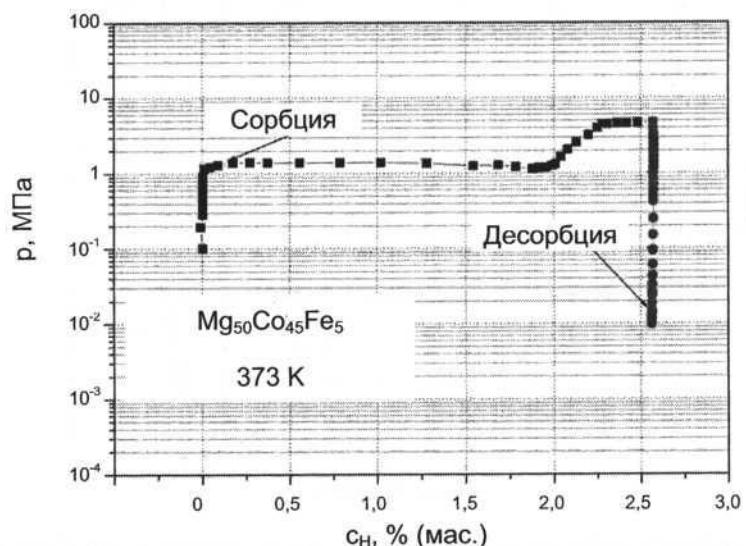
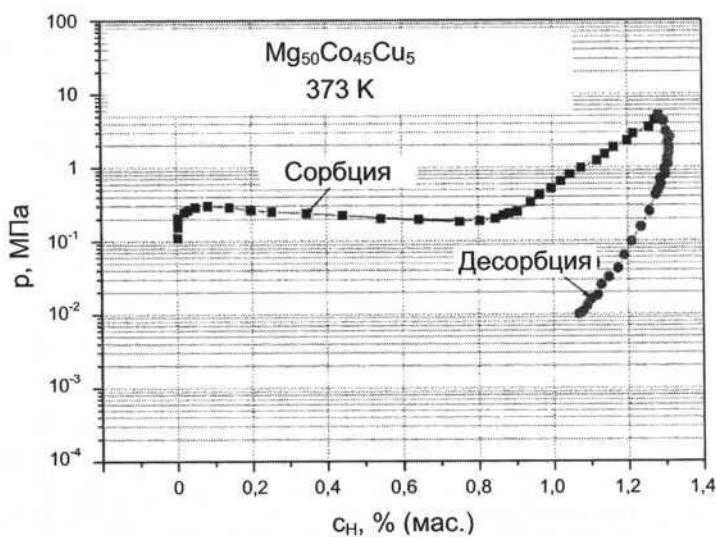


Рис. 2.7.3.8. Изотермы сорбции и десорбции водорода для композита MgH_2 – 10 % (мас.) ZrCrNi после 20 циклов гидрирования [3]: \diamond – 200, Δ – 275, \circ – 300 °C



a)



б)

Рис. 2.7.3.9 (а–г). Изотермы растворимости водорода в сплавах $Mg-Co-X$ ($X = Fe, Cu, Pd$), полученных измельчением в планетарной мельнице в течение 200 ч: (а) – $Mg_{50}Co_{45}Fe_5$, (б) – $Mg_{50}Co_{45}Cu_5$, (в) – $Mg_{50}Co_{45}Pd_5$, (г) – $Mg_{50}Co_{41}Cu_9$ [4]. Сорбция и десорбция в 1-м цикле при температуре 373 К

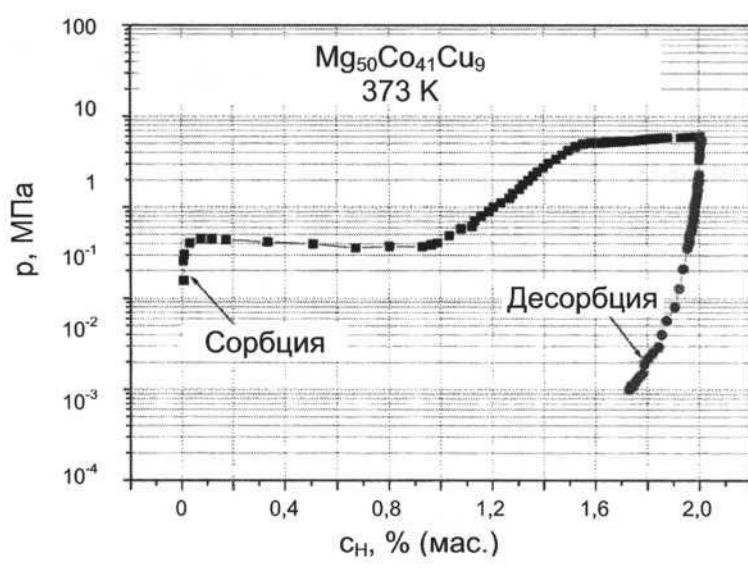
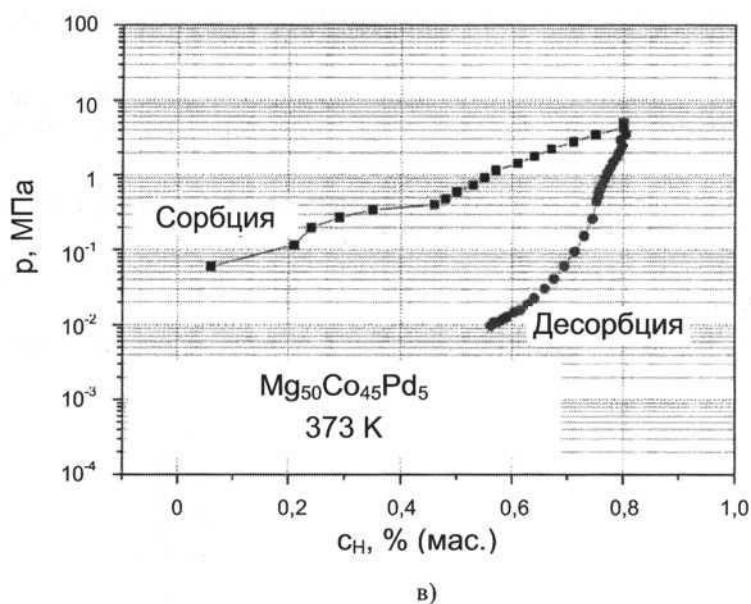


Рис. 2.7.3.9 (окончание)

Литература

1. Nachman J.F., Rohy D.A.// Metal-Hydrogen Systems : Proc. Miami Inter. Symp. (Miami Beach, Florida, U.S.A., 13–15 Apr. 1981) / Ed. by T.N. Veziroglu. Oxford [etc.] : Pergamon Press, 1982. P. 557–600.
2. Сплавы-накопители водорода : Справ. изд. / Б. А. Колачев, Р. Е. Шалин, А.А. Ильин. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
3. Agarwal S., Aurora A., Jain A. et al.// Int. J. Hydrogen Energy. November 2009. Vol. 34, № 22. P. 9157–9162.
4. Zhang Y., Tsushio Y., Enoki H., Akiba E.// J. Alloys Compounds. 2005. Vol. 393, № 1–2, P. 185–193.

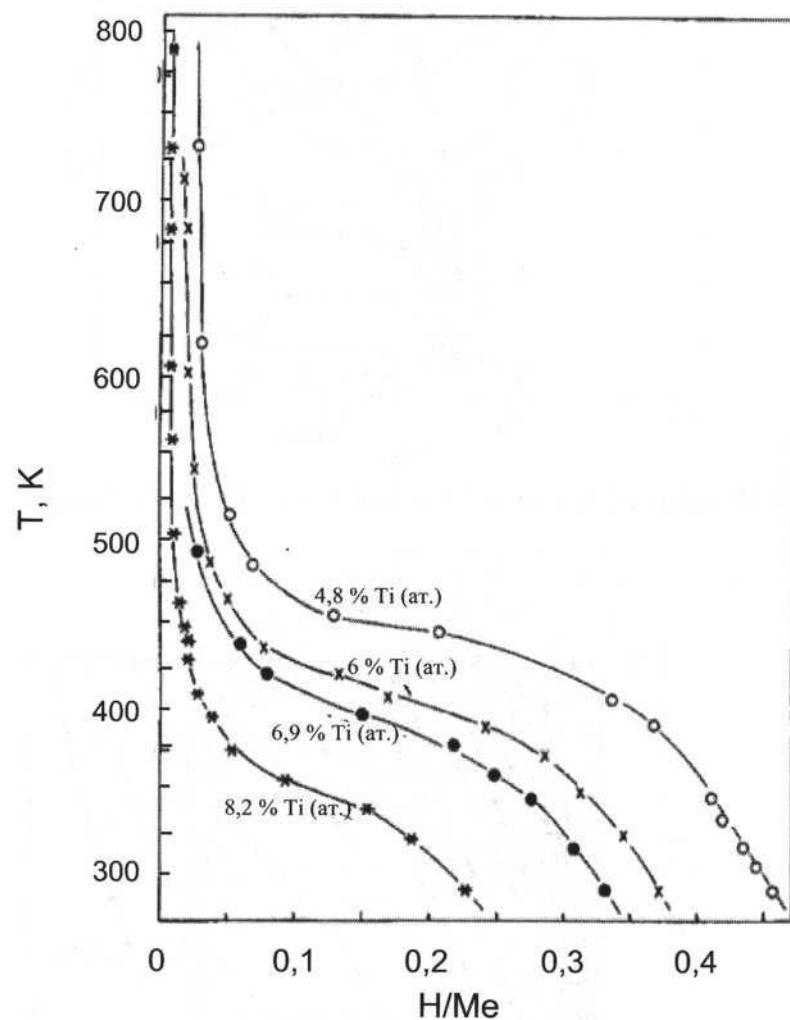
2.8. Системы водорода со сплавами других металлов

Рис. 2.8.1. Изобары растворимости водорода в сплавах палладий – титан при давлении 0,91 МПа [1]

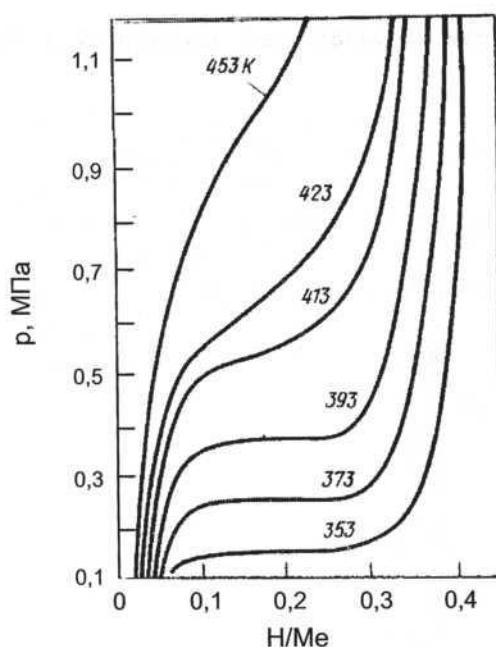


Рис. 2.8.2. Изотермы растворимости водорода в сплаве Pd - 4,8 % Ti(ат.) [1]

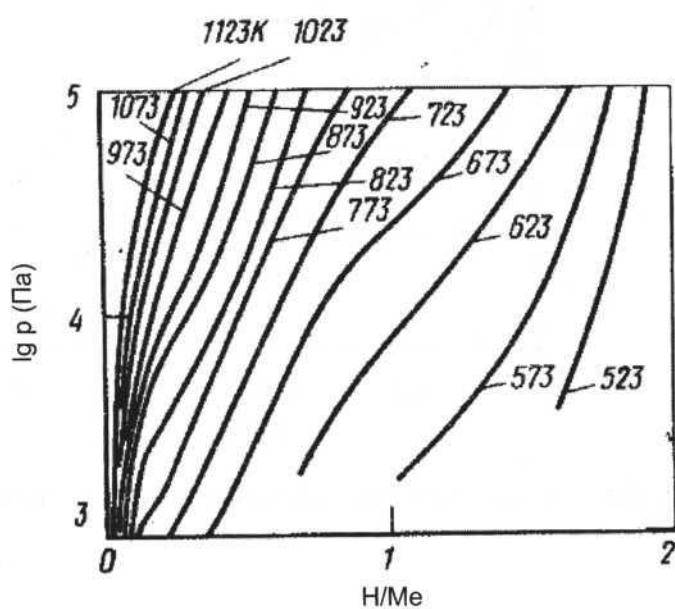


Рис. 2.8.3. Изотермы растворимости водорода в интерметаллиде PdTl₂ [2, с. 139]

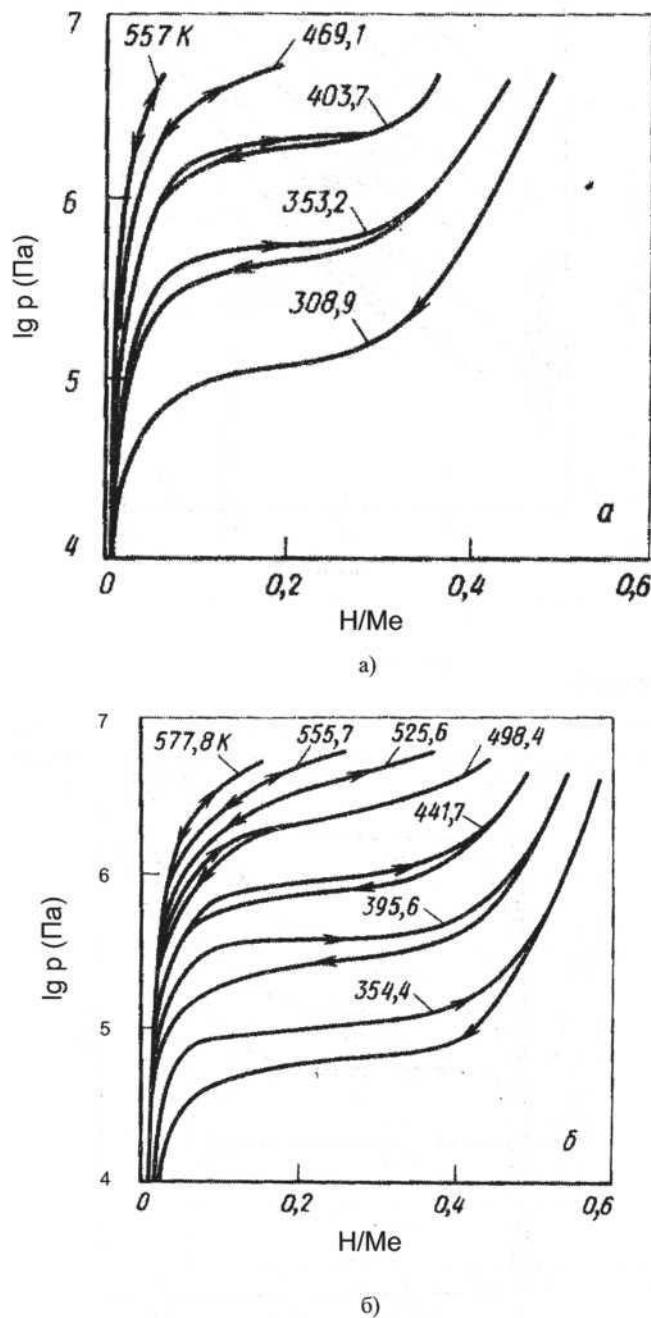
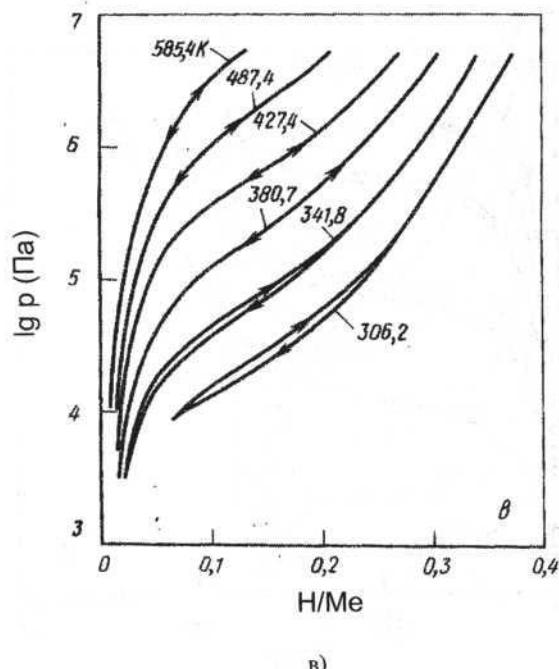


Рис. 2.8.4. Изотермы растворимости водорода в сплавах $\text{Pd}_{0.9}\text{Co}_{0.1}$ (а); $\text{Pd}_{0.95}\text{Co}_{0.05}$ (б) и $\text{Pd}_{0.95}\text{U}_{0.05}$ (в). Сорбция (\rightarrow) и десорбция (\leftarrow) при температурах 306,2–585,4 К [2, с. 140]



в)

Рис. 2.8.4 (окончание)

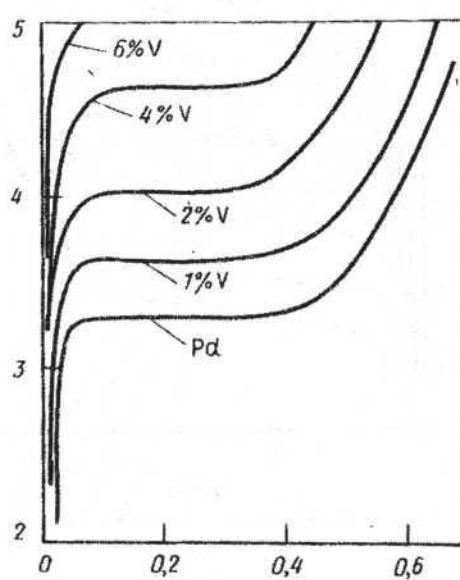


Рис. 2.8.5. Изотермы растворимости водорода в сплавах Pd – V при температуре 298 K и содержании ванадия: 0, 1, 2, 4 и 6 % (ат.) [2, с. 140]

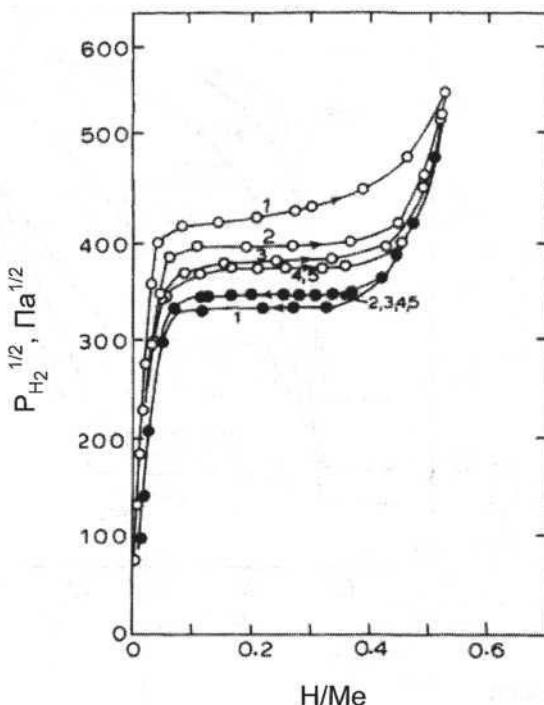


Рис. 2.8.6. Влияние циклического гидрирования – дегидрирования на изотермы сорбции (○) и десорбции водорода (●) сплавом Pd_{0,9}Ni_{0,1} при температуре 303 К [3]. Числа у кривых обозначают номера циклов

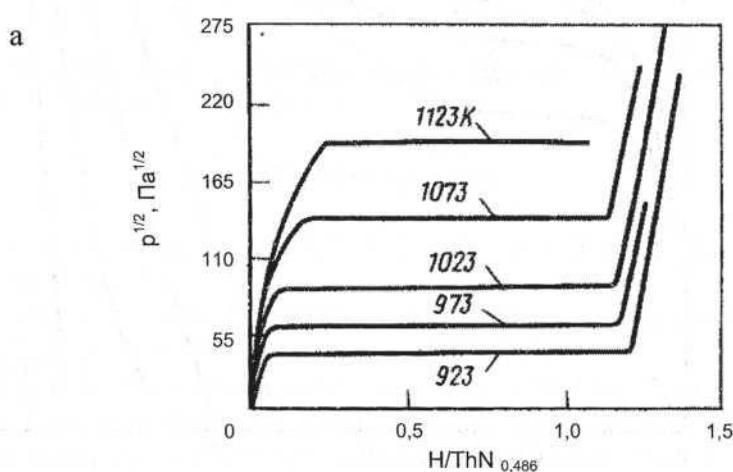


Рис. 2.8.7. Изотермы растворимости водорода в сплавах ThN_{0,486} (а) и ThN_{0,692} (б) [2, с. 141]

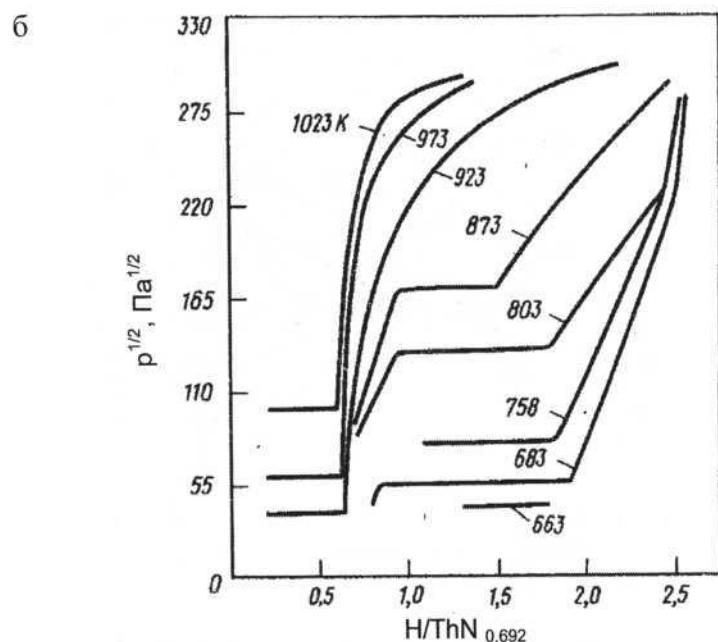
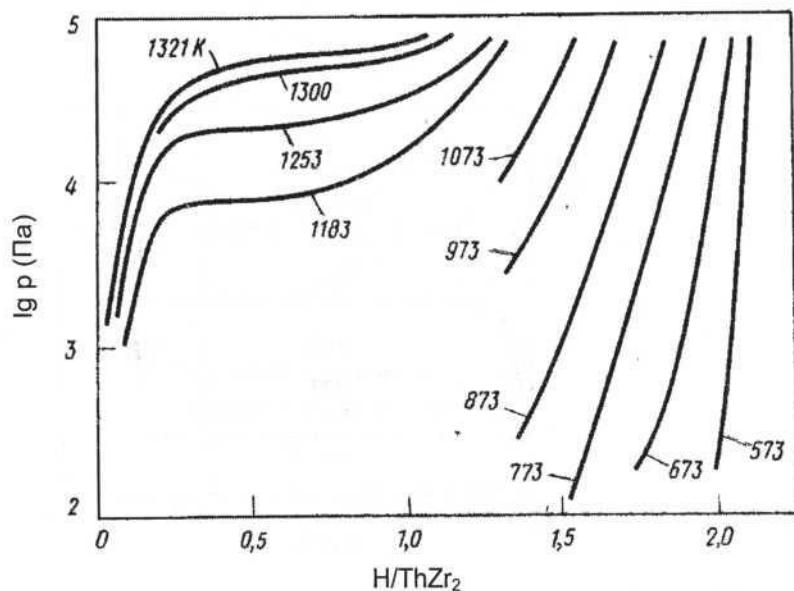


Рис. 2.8.7 (окончание)

Рис. 2.8.8. Изотермы растворимости водорода в интерметаллиде ThZr₂ [2, с. 141]

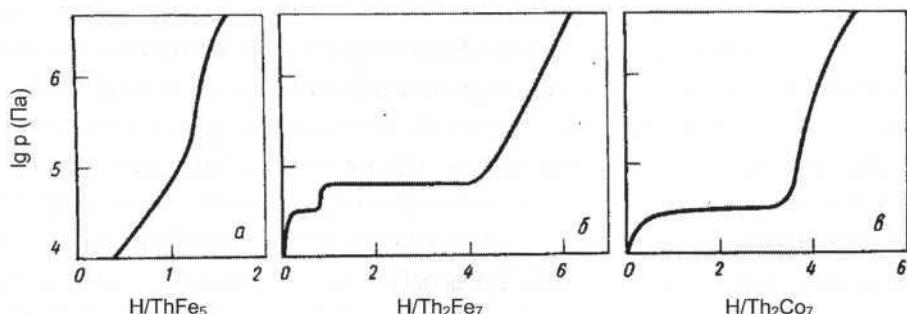


Рис. 2.8.9. Изотермы растворимости водорода при температуре 313 К в интерметаллидах ThFe_5 (а); Th_2Fe_7 (б) и Th_2Co_7 (в) [2, с. 142]

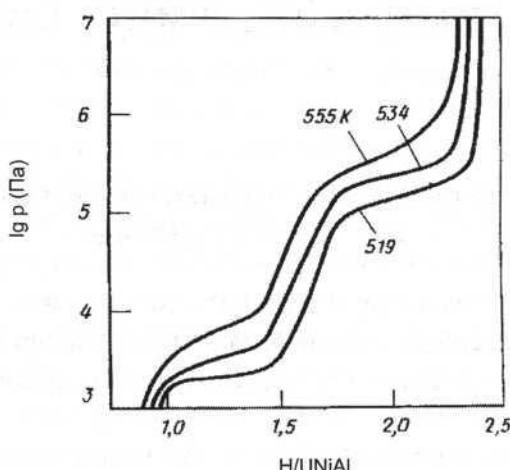


Рис. 2.8.10. Изотермы растворимости водорода в интерметаллиде UNiAl . Десорбция при температурах 519, 534 и 555 К [4]

Литература

- Evans J., Harris I.R., Martin P.F.// *J. Less Common Metals*. 1980. Vol. 75, № 2. P. P49–P53.
- Гидридные системы : Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
- Flanagan T.B.// *Interstitial Intermetallic Alloys* / Ed. by F. Grandjean, G.J. Long, K.H.J. Buschow. Dordrecht : Springer Science+Business Media, 1995. P. 43–76.
- Jacob I., Hadari Z., Reilly J.J.// *J. Less Common Metals*. 1984. Vol. 103, № 1. P. 123–127.

ГЛАВА 3

КИНЕТИКА СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА МЕТАЛЛАМИ, СПЛАВАМИ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДАМИ

3.1. Кинетика и механизм взаимодействия металлов и сплавов с водородом

Взаимодействие водорода с металлами, сплавами и интерметаллидами представляет собой сложный, комплексный процесс, включающий целый ряд одновременно или последовательно протекающих этапов, в том числе:

- 1) массоперенос в газовой фазе с доставкой молекул водорода к поверхности металла;
- 2) адсорбцию молекул водорода на поверхности металла;
- 3) диссоциацию адсорбированных молекул на атомы;
- 4) переход адсорбированных атомов водорода через поверхность металла с образованием твердых растворов или химических соединений;
- 5) диффузию водорода в металле и образующихся гидридах.

На практике при исследовании поглощения водорода металлами из перечисленных этапов необходимо выделить стадию, определяющую общую скорость процесса.

Доставка водорода к поверхности металла может быть таковой лишь в редких случаях. Скорость поступления водорода к поверхности определяется техническими условиями осуществления процесса. Среди них можно указать на фильтрацию водорода через слой порошка или пористое покрытие на металле, поглощение водорода из смеси газов с малым

содержанием его в этой смеси, поглощение водорода из смеси газов внутренней поверхностью длинных труб малого сечения и т. п.

Адсорбция – сложный физико-химический процесс. Ее скорость и количество адсорбированного водорода зависят от многих факторов: температуры, давления водорода, состояния поверхности металла и др. В реальных условиях гидрирования начальная стадия адсорбции, в ходе которой адсорбированные молекулы водорода образуют на поверхности монослой, протекает относительно быстро. С атомами металла эти молекулы связаны физическим (физическая адсорбция), а затем и химическим (хемосорбция) взаимодействием, что приводит к их диссоциации ($H_{\text{адс}} \rightarrow 2H_{\text{адс}}$).

Атомы водорода либо растворяются в металле, либо образуют химические соединения – гидриды. Растворение адсорбированных атомов водорода в металле, то есть их внедрение в решетку металлов, как и процесс образования гидридов, связанный с образованием новой кристаллической структуры, также характеризуются своими скоростями. Образовавшиеся на поверхности твердые растворы и гидриды распространяются в глубь металла путем диффузии водорода в твердой фазе.

В процессе гидрирования все пять перечисленных стадий протекают одновременно, но каждый атом водорода, оказавшийся в конечном счете внутри металла, проходит их последовательно. При этом скорости прохождения отдельных этапов взаимно согласованы. На каждой стадии быстрота превращения определяется своими кинетическими закономерностями и формулы, которые их описывают, содержат специфические константы. Но при решении этих уравнений следует учитывать начальные и граничные условия, самосогласованные для всех пяти этапов. Эти условия, как и некоторые кинетические константы, можно изменять, регулируя технологические параметры процесса гидрирования и конструктивные особенности аппаратов для его проведения. Тем самым можно варьировать и скорости потоков водорода на различных стадиях. А поскольку эти потоки непрерывны, то быстрота всего процесса гидрирования будет определяться скоростью самой медленной стадии.

Не вдаваясь в подробный анализ всех возможных вариантов процесса гидрирования, можно констатировать, что в подавляющем большинстве случаев лимитирующей стадией является диффузия водорода в твердой фазе.

В обычных условиях взаимодействие водорода с металлами можно рассматривать как нестационарный диффузионный поток атомов водо-

рода в изотропной среде (металле). Для этого случая справедлив второй закон Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Me}^H \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где c – концентрация водорода на расстоянии x от поверхности контакта через время τ после начала взаимодействия; D_{Me}^H – коэффициент диффузии водорода в металле.

Величина D_{Me}^H зависит от температуры (T) следующим образом:

$$D_{Me}^H = D_{Me,0}^H \exp(-E_a / RT), \quad (2)$$

где E_a – энергия активации; $D_{Me,0}^H$ – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная.

В соответствии с Международной системой единиц (СИ) энергия активации чаще всего выражается в Дж/моль. В этом случае $R = 8,314$ Дж/(К·моль). Однако в некоторых работах прежних лет используются как допущенные к применению внесистемные (эВ), так и устаревшие (кал, эрг) единицы измерения энергии. В этих случаях в уравнение (2) подставляют следующие значения универсальной газовой постоянной: 1,987 кал/(К·моль) (при E_a , кал/моль); $8,314 \cdot 10^7$ эрг/(К·моль) (при E_a , эрг/моль). Если энергия активации измеряется в эВ, то R в уравнении (2) нужно заменить на k (постоянную Больцмана), имеющую значение $8,617 \cdot 10^{-5}$ эВ/К ($1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Если D_{Me}^H не зависит от концентрации, то

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D_{Me}^H \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (3)$$

Используя в практических расчетах решение уравнения (3), оценивая точность полученных результатов и сравнивая данные различных работ, следует помнить о тех допущениях, которые положены в основу расчетов.

Во-первых, процесс насыщения рассматривается как поток атомов водорода в насыщаемый металл. Встречным потоком атомов металла в уже образовавшийся слой пренебрегают, предполагая его незначительность. Экспериментальных данных, подтверждающих это положение, очень мало. Если речь идет о насыщении одного металла и тем более с образованием только твердого раствора, то оно удовлетворяет требова-

ниям точности расчетов. Если же водород внедряется в сплавы и интерметаллиды, а особенно с образованием на поверхности новых гидридных фаз, такое предположение не является само собой разумеющимся.

Во-вторых, предполагается, что металлическая матрица представляет собой однородную среду. В реальных металлах и интерметаллидах, помимо анизотропии, обусловленной кристаллической структурой, имеются неоднородности, связанные с наличием примесных атомов, дислокаций, границ блоков и зерен. Различия в значениях D_{Me}^H , вызванные отклонениями от однородности среды, очень велики. Достаточно упомянуть, что коэффициенты диффузии в объеме и по границам зерен разнятся более чем на порядок. Далеко не во всех публикациях четко изложены условия проведения диффузионных экспериментов и указана точность измерения D_{Me}^H . Поскольку она в определенной степени относительна, то и точность расчетов, проводимых на основе этих данных, сравнительно невысока.

В-третьих, почти во всех исследованиях коэффициенты диффузии водорода считались не зависящими от концентрации его в пределах одной фазы. Это положение также нуждается в экспериментальном подтверждении в каждом конкретном случае, особенно если речь идет о фазах с широкой областью гомогенности, например таких, как твердые растворы водорода в тугоплавких металлах и многих интерметаллидах.

Необходимые для решения дифференциального уравнения (3) граничные условия по своей сложности отличаются друг от друга для двух вариантов насыщения. Первый соответствует поглощению водорода с образованием только твердых растворов, во втором на поверхности металла формируются и растут один или несколько слоев гидридов. Концентрационные профили водорода в этих случаях различны. Если толщина металлического образца намного превышает размер зоны насыщения (то есть реализуются условия, существующие в полубесконечном пространстве), концентрация распределяется согласно схемам, представленным на рис. 3.1.1.

Для первого случая (рис. 3.1.1,а) начальные и граничные условия можно сформулировать следующим образом. Исходное содержание водорода в металле равно нулю, концентрация его атомов на поверхности металла (c_0) в течение всего процесса остается постоянной и равной пределу насыщения твердого раствора водородом для данных температуры и давления, толщина образца намного больше, чем величина зоны насыщения. Этим условиям соответствует решение уравнения (3) в виде:

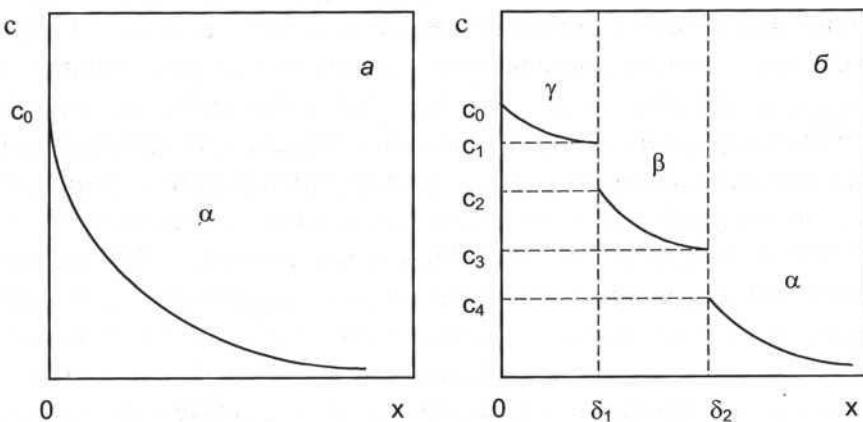


Рис. 3.1.1. Схема распределения концентрации водорода по толщине насыщаемого образца при образовании: (а) – только твердого раствора α , (б) – твердого раствора α и двух гидридов β и γ (c_0 – концентрация водорода на поверхности образца; c_1 , c_2 , c_3 и c_4 – концентрации водорода на границах диффузионных слоев)

$$c = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2(D_{Me}^H \tau)^{1/2}} \right]. \quad (4)$$

Подставив в это уравнение известные значения D_{Me}^H и величину c_0 , определяемую по диаграмме состояния, нетрудно построить концентрационный профиль водорода в металле $c = f(x)$ для любого времени насыщения или решить обратную задачу – вычислить коэффициент диффузии исходя из экспериментальных данных.

От распределения концентраций по толщине образца легко перейти к расчету потока атомов водорода через поверхность насыщения, то есть количества газа, поглощенного металлом в единицу времени:

$$\frac{dm}{d\tau} = c_0 \left(\frac{D_{Me}^H}{\pi \tau} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где m – общее количество водорода, поглощенное за время τ

Из уравнения (5) следует:

$$m = 2 c_0 \left(\frac{D_{Me}^H \tau}{\pi} \right)^{1/2}.$$

Во втором варианте (рис. 3.1.1) аналитические решения, если они вообще возможны, очень громоздки и неудобны для расчетов. Для таких случаев вычисления целесообразно проводить численными методами.

Решения диффузионных задач при насыщении водородом образцов конечной толщины, изделий со сферической или цилиндрической симметрией, сплавов сложного химического состава можно найти в специальной литературе [2–7].

Для грубой оценки диффузионных процессов часто используют выражение, приближенно описывающее глубину распространения фронта диффундирующего вещества (x) в зависимости от времени:

$$x \approx \sqrt{D_{Me}^H \tau}. \quad (7)$$

Основная константа в диффузионных вычислениях – коэффициент диффузии. В большинстве случаев именно правильный выбор его значения определяют точность расчетов.

Экспериментально определяемые и приводимые в справочной литературе значения коэффициентов диффузии для одних и тех же систем и условий могут отличаться на порядки. Причинами такого большого расхождения могут быть, во-первых, состояние матрицы, в которой идет диффузия, а во-вторых, различия в методах измерения скорости процесса.

Исходная матрица должна быть охарактеризована максимально подробно. Подвижность диффундирующего в ней вещества зависит от ее структуры. Она различна в моно-, поликристаллических и аморфных металлах. В свою очередь в монокристаллах по разным кристаллографическим направлениям подвижность может отличаться в 1,5–2,0 раза. В поликристаллических металлах она зависит от размеров блоков и зерен, состояния их границ, общей плотности дефектов (в частности, дислокаций), количества примесей и их распределения по объему и границам зерен и т. д. Необходимая для подобных диффузионных измерений аттестация структуры исходных двух- и многокомпонентных сплавов еще более сложная.

Способы оценки диффузионной подвижности отличаются природой физических явлений, положенных в основу измерений, а также точностью методик и аппаратуры. Методы определения коэффициентов диффузии можно разделить на четыре группы.

1. Способы, основанные на анализе концентрационного профиля водорода в металле, образованного под действием градиента концентрации, магнитных и электрических полей. Эти методы могут быть пря-

мыми (весовые, химические, спектральные) и косвенными (измерение микротвердости, электропроводности, параметров решетки, микро-ЭДС и т.д.). К прямым можно отнести и авторадиографию, позволяющую, в частности, измерять коэффициенты диффузии на границах зерен.

2. Методы, основанные на измерении поглощения водорода из газовой фазы.

Способы измерения поглощения водорода, применяемые для индивидуальных металлов, существенно отличаются от тех, которые используются для интерметаллидов и гидридов. Причина отличия – пластичность первых материалов и хрупкость вторых и третьих. Из металлов технологически просто изготовить образцы с легко измеряемой и сохраняющейся в течение всего насыщения геометрией поверхности. Интерметаллиды и тем более гидриды хрупки, сделать из них бесспористые образцы сложно, при поглощении газа они растрескиваются и разрушаются. Для хотя бы приближенного определения коэффициентов диффузии водорода в этих соединениях можно исследовать кинетику гидрирования их порошков.

Метод относительно прост и легко доступен. Измеряют скорость сорбции водорода порошком, для которого неизвестны ни средний диаметр частиц, ни их распределение по размерам, однако точно измерена величина удельной поверхности. Кинетические кривые экстраполируют на начало координат. Касательная к такой кривой в точке $\tau = 0$ определяет исходную скорость поглощения. Далее принимается, что в короткий начальный период сорбции глубина диффузионного слоя намного меньше размера частиц, то есть реализуется модель диффузии в полубесконечном пространстве. При этом допущении предполагается, что общая поверхность всех частиц порошка (произведение удельной поверхности на массу образца) равнозначна поверхности плоской полубесконечной пластины той же площади. Определив на основании кинетических кривых значение $\frac{dm}{d\tau}$, по уравнению (5) вычисляют коэффициент диффузии. Расчет ошибок этого метода, выбор оптимальных условий и объектов измерения подробно описаны в работе [1]. Там же показано, что величина D_{Me}^H в интерметаллиде LaCo_5 , полученная этим методом, соизмерима со значениями коэффициента диффузии водорода в других интерметаллидах типа AB_5 [2–7].

3. Методы, основанные на измерении потока водорода через поглощающие его мембранны.

4. Релаксационные способы, к которым можно отнести методики определения внутреннего трения, ядерный магнитный резонанс, диффузионное рассеяние рентгеновских лучей, эффект Мёссбауэра, квазиупругое рассеяние нейtronов.

Каждый из перечисленных способов имеет свои преимущества и недостатки. Среди них нет ни очень плохих, ни идеально хороших. При анализе опубликованных данных следует обращать внимание не только на саму методику, но и на тщательность ее использования. В грамотно выполненных работах точность полученных результатов рассчитывается или оценивается самими авторами. Значения коэффициентов диффузии, измеренные с малой, но известной точностью, не должны быть отвергнуты априори. Они могут быть полезны, если впервые измерены для каких-либо материалов или условий диффузии. Величины D_{Me}^H , приведенные без указания точности их измерения или без возможной оценки такой точности, брать в расчет не рекомендуется. Осторожно следует подходить и к использованию данных, полученных экстраполяцией предлагаемых температурных зависимостей коэффициентов диффузии за пределы области, в которой проводились исследования. Анализ многих экспериментальных данных показывает, что при хорошем совпадении значений D_{Me}^H для одного и того же металла при одних и тех же температурах экстраполяция зависимостей $D_{Me}^H = f(T)$ за границы изученного диапазона температур на несколько сот градусов может приводить к различию в значениях D_{Me}^H на несколько порядков.

При исследовании диффузии водорода в металлах и интерметаллидах следует иметь в виду, что в общем случае ее движущей силой является не градиент концентрации водорода, а градиент его химического потенциала. То есть уравнение Фика справедливо только для разбавленных растворов (коэффициент активности водорода $f_H = 1$), а в общем случае диффузионный поток J_H равен:

$$J_H = -D_H^* \left(1 + \frac{\partial \ln f_H}{\partial \ln c_H} \right) \operatorname{grad} c_H , \quad (8)$$

где D_H^* – коэффициент диффузии водорода в бесконечно разбавленном растворе.

Тогда

$$D_H = D_H^* \left(1 + \frac{\partial \ln f_H}{\partial \ln c_H} \right), \quad (9)$$

где D_H – эффективный коэффициент диффузии.

Первые три из перечисленных выше групп методов для исследования диффузии водорода позволяют определить эффективный коэффициент диффузии, на величину которого влияет не только f_H , но и такие факторы, как состояние поверхности насыщаемого материала, наличие примесей, структура зерен и их границ, плотность дислокаций и др. Решеточный коэффициент диффузии, отражающий истинную диффузионную подвижность, можно оценить методами четвертой группы. В их основу положены не решения диффузионных уравнений, а частотные и энергетические характеристики элементарных актов диффузии водорода.

Подробнее ознакомиться с различными коэффициентами диффузии и методами их определения можно в специализированных монографиях и справочниках [2–7].

Выше речь шла о насыщении металлов и интерметаллидов водородом. На практике возникают и обратные задачи – удаление его из металла или сплава, дегазация материала. Примерами процессов, при проведении которых они решаются, могут служить получение порошков путем гидрирования–дегидрирования компактных металлов, глубокая очистка конструкционных материалов от водорода с целью уменьшения их хрупкости. Задачи насыщения водородом и его удаления имеют много общего, и их решения отличаются в основном за счет неодинаковых начальных и граничных условий диффузионных уравнений.

В связи с анализом экспериментальных данных уместно предостеречь читателя от распространенной ошибки в трактовке их результатов. Как было показано выше, при гидрировании одновременно протекают несколько процессов: адсорбция, диссоциация молекул на атомы, растворение, химические реакции взаимодействия с поверхностью металла, диффузия. Практически все эти процессы термически активируемые, и, следовательно, каждый из них характеризуется своей энергией активации, определяемой по уравнению Вант-Гоффа, аналогичному формуле (2). При исследовании поверхностного насыщения первичные экспериментальные данные получают чаще всего и наиболее просто в виде температурных зависимостей скоростей сорбции $K_1 = \frac{dm}{d\tau}$

(m – масса поглощенного вещества) либо в форме зависимостей $K_2 = \frac{\delta h}{\delta \tau}$ (h – толщина насыщенного слоя). Полагая далее, что в целом комплексный процесс термоактивируемый, и не вдаваясь в подробный анализ происходящих явлений, вводят условную величину – «кажущуюся» энергию активации ($E_{\text{каж}}$), которую иллюстрируют чаще всего линейной зависимостью в координатах $\lg K_1 - \frac{1}{T}$ или $\lg K_2 - \frac{1}{T}$. Сопоставляя затем $E_{\text{каж}}$ с известными значениями энергии активации отдельных процессов, считают, что лимитирующим звеном сложного явления насыщения является E_a , которое наиболее близко к величине $E_{\text{каж}}$. Этот вывод в общем случае ошибочен.

Проиллюстрируем это на примере насыщения металла водородом. Рассмотрим случай, когда при этом образуются только твердые растворы, а начальные и граничные условия соответствуют схеме, изображенной на рис. 3.1.1,а. При постоянных температурах опытным путем регистрируют изменение массы поглощаемого водорода во времени и, учитывая, что процесс термоактивируемый, записывают получаемую в результате этих экспериментов зависимость dm/dt от температуры в виде уравнения Вант-Гоффа:

$$K = \frac{dm}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E_{\text{каж}}}{RT}\right)$$

или

$$\ln K = \ln A - \frac{E_{\text{каж}}}{RT}, \quad (10)$$

где A – константа, а величине $E_{\text{каж}}$ придают значение «кажущейся» энергии активации. Сопоставляя полученные значения $E_{\text{каж}}$ с энергиями активации перечисленных выше этапов гидрирования, делают заключение о лимитирующей стадии суммарного процесса.

Более подробный анализ кинетики насыщения приводит к следующим выводам.

Для диффузионной стадии, где справедливы уравнения (2) и (8), имеем:

$$\frac{dm}{d\tau} = -D \operatorname{grad} c, \quad (11)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right); \text{grad } c = \frac{dc}{dx} \sim Bc_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (12)$$

где E_d и E_p – энергии активации диффузии и растворимости водорода; B , D_0 , c_0 – константы.

Отсюда

$$\frac{dm}{d\tau} \sim D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \cdot Bc_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right), \quad (13)$$

$$\ln \frac{dm}{d\tau} = N - \frac{1}{RT}(E_d + E_p), \quad (14)$$

где $N = \ln D_0 + \ln B$.

Из сопоставления (12) и (14) следует

$$E_{\text{как}} = E_d + E_p. \quad (15)$$

Для многих систем металл – водород значения энергии активации диффузии E_d сопоставимы с энергиями активации для растворимости водорода в металле E_p . Поэтому, например, при совпадении величин $E_{\text{как}}$ и E_d однозначного вывода о лимитирующей стадии делать нельзя.

При использовании коэффициентов диффузии водорода в металлах и интерметаллидах для практических расчетов часто полезно знать способ определения этих величин. В данной книге приняты следующие обозначения, соответствующие способу, группе способов или статистической методике получения приводимых величин:

- а – анализ концентрационного профиля, полученного прямыми способами измерения концентрации, за исключением метода радиоактивных изотопов. Диффузия протекала только под действием градиента концентрации при постоянной температуре;
- б – то же с использованием косвенных методов измерения концентрации;
- в – то же с использованием радиоактивных изотопов;
- г – анализ концентрационного профиля, полученного при действии на водород внешних полей или градиента температуры;
- д – способы, основанные на поглощении или выделении газа из металла;
- е – способы, основанные на проникновении водорода через мембранны или слой жидкого металла;
- ж – различные методики внутреннего трения;
- з – ядерный магнитный резонанс;

и – квазиупругое рассеяние нейтронов;
к – методики, основанные на эффекте Мёссбауэра;
л – данные из справочных изданий без указания методики;
м – данные, усредненные по результатам множества экспериментов, выполненных по различным методикам;
н – капиллярные методы;
о – методики, основанные на эффекте Горского;
п – метод релаксации электросопротивления;
р – ультразвуковые методики;
с – термогравиметрия;
т – метод возмущенных угловых корреляций;
у – электрохимические методы.

Литература

1. Кипарисов С.С., Толмачев В.В., Левинский Ю.В., Патрикеев Ю.Б.и др. // Порошковая металлургия. 1982, № 4. С. 25–32.
2. Фаст Дж.Д. Взаимодействие металлов с газами / Пер. с англ. ; под ред. Л.А. Шварцмана. Т. 2. Кинетика и механизм реакций. М. : Металлургия, 1975. 352 с.
3. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угастре Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К.П. Гурова. М. : Наука, 1973. 360 с.
4. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М. : Металлургия, 1978. 248 с.
5. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах / Пер. с англ. Под ред. Б.Я. Любова. М. : Мир, 1971. 277 с.
6. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угастре Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М. : Наука, 1981. 350 с.
7. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М. : Физматлит, 2004. 304 с.

3.2. Коэффициенты диффузии водорода в металлах, сплавах и интерметаллидах

Таблица 3.2.1
Параметры диффузии водорода в металлах [1, с. 156–160]
(Р, D, T – изотопы водорода: протий, дейтерий, тритий)

№ п/п	Металл	Изотоп водорода	Температура, °C	D ₀ , м ² /с	E _a , кДж/ моль	Способ определения
1	Литий жидкий	P	625–900	1,3 · 10 ⁻³	105	е
		P	800–900	3,7 · 10 ⁻⁶	61,5	е
2	Бериллий	P	250–100	2,3 · 10 ⁻¹¹	18,4	в
		T	300–900	(3,2 ± 1) · 10 ⁻¹¹	22,5 ± 4	д
3	Магний	P	183	—	17,3	б
		P	450–550	3 · 10 ⁻⁵	52,3	л
		P	200–400	3,8 · 10 ⁻⁶	4,0	и
4	Барий	P	200–620	4,0 · 10 ⁻⁷	18,8 ± 2,4	а
5	Иттрий	P	470–950	1,3 · 10 ⁻⁸	42,2	д
		P	775–950	3 · 10 ⁻⁶	153	г
		P	687–887	3 · 10 ⁻²	160	е
6	Диспрозий	P	200–300	1,4 · 10 ⁻⁵	39,6	—
7	Эрбий	P	200–300	1,7 · 10 ⁻⁵	50,2	—
8	Тулий	P	200–300	1,95 · 10 ⁻⁵	61,8	—
		P	300–500	1,44 · 10 ⁻⁷	27,0	—
9	Лютесций	P	60–100	—	26,8 ± 1,9	з
10	Торий	P	300–900	2,9 · 10 ⁻⁷	40,8	д
11	Уран (α) (β) (γ)	P	450–650	2 · 10 ⁻⁶	46,3	л
		P	660–750	3,3 · 10 ⁻⁸	15,1	л
		P	750–1000	1,5 · 10 ⁻⁷	47,7	л
12	Титан (α)* (α) (α)* (α) (α)** (α) (β)** (β)	P	20–200	2,8 · 10 ⁻⁹	23,9	а, д
		P	133–415	2,1 · 10 ⁻⁷	46,6	в
		P	200–900	3,3 · 10 ⁻⁶	57,8	а, д
		P	227–900	(1 ± 0,5) · 10 ⁻⁶	51,5 ± 3,2	м
		P	650–850	1,5 · 10 ⁻⁶	53,4	а
		P	611–889	3 · 10 ⁻⁶	61,6 ± 2,72	л
		P	900–1020	3,8 · 10 ⁻⁷	35,3	д
		P	227–1100	(5,1 ± 1) · 10 ⁻⁷	36,6 ± 2	м

Таблица 3.2.1 (продолжение)

№ п/п	Металл	Изотоп водорода	Температура, °C	D_0 , м ² /с	E_a , кДж/ моль	Способ определения
13	Цирконий (α)	P	200–700	$4 \cdot 10^{-6}$	39,6	л
		P	275–700	$(3,7 \pm 3,5) \cdot 10^{-7}$	39,4±5	м
		T	30–200	$1,7 \cdot 10^{-12}$	4,9	в
		T	150–440	$1,5 \cdot 10^{-7}$	37,9	л
		P	800–1000	$7 \cdot 10^{-7}$	35,8	л
14	Гафний	P	200–360	$6 \cdot 10^{-8}$	41,9	в
		P	800–1000	$3,1 \cdot 10^{-7}$	43,8	д
15	Ванадий	P	−125... 300	$3,1 \cdot 10^{-8}$	4,34	ж
		P	−140... 300	3,1	4,3	д
		D	−140... 300	3,8	7,0	д
		D	−125... 300	$3,8 \cdot 10^{-8}$	7,03	ж
		T	−140... 300	4,8	9,0	д
16	Ниобий	P	−263... 50	$9 \cdot 10^{-9}$	6,56	ж
		P	−196... 0	—	5,0	ж
17	Тантал	P	−98... 560	$5,9 \cdot 10^{-8}$	10,8	м
		P	0–725	$5 \cdot 10^{-8}$	10,2	ж
		P	827	$4,4 \cdot 10^{-2}$	12,8	е
		D	−126... 287	$5,2 \cdot 10^{-8}$	12,2	ж
		T	−40... 950	$4,5 \cdot 10^{-8}$	13,0	ж
		P	−243... −187	$1,8 \cdot 10^{-10}$	14,6±1	л
		P	−183... −75	$2 \cdot 10^{-10}$	3,86	ж
		P	−38... 400	$4,4 \cdot 10^{-8}$	13,5	ж
		P	0–325	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	14,2±0,12	м
		D	−35... 200	$4,6 \cdot 10^{-8}$	15,4	ж
18	Молибден	P	250–2000	$(3,5 \pm 0,89) \cdot 10^{-6}$	$58,6 \pm 2,84$	м
		P	—	$3,51 \cdot 10^{-6}$	58,6	г
19	Вольфрам	P	400–1000	$(6,0 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	103 ± 8	в
		P	700–2125	$(1,26 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$84,5 + 4,55$	м
		P	1000–2100	$4,1 \cdot 10^{-7}$	140	д
20	Рений	P	—	$6 \cdot 10^{-8}$	24,8	—

Таблица 3.2.1 (продолжение)

№ п/п	Металл	Изотоп водорода	Температура, °C	D_0 , $\text{м}^2/\text{с}$	E_a , кДж/ моль	Способ определения	
21	Железо	(α)	P	-40... 80	$7,23 \cdot 10^{-8}$	5,69	e1, м
		(α)	P	50–550	$(1 \div 2,52) \cdot 10^{-7}$	6,7–7,12	м
		(α)	P	25–900	$6,7 \cdot 10^{-8}$	8,37	м
		(α)	P	70–900	10^{-7}	10,9	м
		(α)	P	100–900	$7,5 \cdot 10^{-8}$	10,1	ж
		(α)	P	17–769	$4,2 \cdot 10^{-8}$	3,85	м
		(α)	P	17–49	$4,9 \cdot 10^{-8}$	4,2	e1
		(α)	P	950	$1,53 \cdot 10^{-7}$	7,2	e1
		(α)	P	-51... 49	$8,7 \cdot 10^{-7}$	4,2	e1
		(α)	P	700	$2,45 \cdot 10^{-8}$	5,9	л
		(α)	P	700	$2,35 \cdot 10^{-8}$	5,9	л
		(α)	P	147–827	$(6,04 \pm 0,18) \cdot 10^{-7}$	$6,99 \pm 0,11$	л
		(α)	P	300–1000	$7,8 \cdot 10^{-8}$	7,96	м
		(α)	D	300–1100	$5,7 \cdot 10^{-8}$	8,03	а
		(α)	D	17–49	$3,95 \cdot 10^{-8}$	4,2	e1
		(α)	D	20	$6,7 \cdot 10^{-9}$	4,2	e1
		(γ)	P	900–1200	$1,1 \cdot 10^{-6}$	41,7	—
		(γ)	P	911–1392	$9,55 \cdot 10^{-7}$	45,5	—
		(γ)	P	—	$6,63 \cdot 10^{-7}$	44,9	—
		(γ)	P	910–1390	$9,6 \cdot 10^{-7}$	47,3	е
		(γ)	P	50–1540	$3,74 \cdot 10^{-7}$	34,0	м
		(ж)	P	1550–1730	$3,3 \cdot 10^{-7}$	15,5	д
		(ж)	P	1547–1726	$3,2 \cdot 10^{-7}$	13,8	д
		(ж)	P	1536–1727	$4,0 \cdot 10^{-7}$	16,7	д
22	Кобальт		P	30–50	$1,3 \cdot 10^{-9}$	29,3	е
			P	1090–1420	$2,5 \cdot 10^{-7}$	26,1	д
			P	5–59	$9,271 \cdot 10^{-8}$	23,28	e1
		(α)	P	100–550	$8,3 \cdot 10^{-7}$	49,4	е
		(ε)	P	200–400	$3,4 \cdot 10^{-6}$	57,7	е
		(ε)	P	—	$7,43 \cdot 10^{-7}$	44,1	е

Таблица 3.2.1 (продолжение)

№ п/п	Металл	Изотоп водорода	Температура, °C	D_0 , $\text{м}^2/\text{с}$	E_a , кДж/ моль	Способ определения
23	Никель	P	-70... 336	$4,8 \cdot 10^{-7}$	39,3	ж
		P	336–1400	$6,9 \cdot 10^{-7}$	40,5	ж
		P	—	$7,5 \cdot 10^{-7}$	39,23	м
		P	125–1325	$(7,85 \pm 0,87) \cdot 10^{-7}$	$40,8 \pm 1,3$	м
		P	-108... 163	$0,11 \cdot 10^{-7}$	33,7	б
		P	180–430	$5,18 \cdot 10^{-7}$	40,0	е
		P	-13... 727	$9,2 \cdot 10^{-7}$	41,4	е1
		D	-73... 336	$3,4 \cdot 10^{-7}$	38,7	ж
		D	336–1400	$4,9 \cdot 10^{-7}$	38,1	ж
		D	-108... 163	$0,88 \cdot 10^{-7}$	38,1	б
		T	336–1400	$4,0 \cdot 10^{-7}$	38,3	ж
		P	1480–1600	$7,5 \cdot 10^{-7}$	35,8	л
24	Палладий (отожж.)	P	-240... 10	$4,2 \cdot 10^{-6}$	26,0	е
		P	-77... 725	$2,9 \cdot 10^{-7}$	22,2	ж
		P	0–650	$(6,0 \pm 0,41) \cdot 10^{-7}$	$24,5 \pm 0,6$	м
		P	7–95	$2,6 \cdot 10^{-7}$	21,8	—
		D	-61... 84	$1,5 \cdot 10^{-7}$	20,0	ж
		T	0–30	$8,9 \cdot 10^{-7}$	26,2	ж
25	Платина	P	325–625	$(6,0 \pm 3,5) \cdot 10^{-7}$	24,7	в
		P	11,5–57,5	$8,41 \cdot 10^{-6}$	44,79	е1
		D	480	$5 \cdot 10^{-9}$	—	в
26	Медь (ж)	P	—	$2,26 \cdot 10^{-7}$	29,3	е
		P	200–300	$1,06 \cdot 10^{-6}$	38,4	е
		P	454–923	$1,2 \cdot 10^{-6}$	39,5	ж
		P	282–1093	$(6,45 \pm 2,73) \cdot 10^{-7}$	$35,6 \pm 2,92$	м
		P	19–66	$(3,69 \pm 0,64) \cdot 10^{-7}$	$36,82 \pm 0,46$	—
		P	-13... 727	$9 \cdot 10^{-7}$	43,5	е1
		P	26–49,5	$5,58 \cdot 10^{-4}$	58,73	е1
		D	454–800	$8,5 \cdot 10^{-7}$	37,5	ж
		T	454–800	$6,9 \cdot 10^{-7}$	37,5	ж
		P	1100–1450	$1,1 \cdot 10^{-6}$	9,0	л
27	Серебро (ж)	P	200–850	$4,9 \cdot 10^{-7}$	30,8	д
		P	27–53	$8,4 \cdot 10^{-10}$	77,10	е1
		T	27–680	$4,0 \cdot 10^{-7}$	32,7	д
		P	980–1250	$4,54 \cdot 10^{-6}$	5,69	д

Таблица 3.2.1 (окончание)

№ п/п	Металл	Изотоп водорода	Температура, °C	D_0 , м ² /с	E_a , кДж/ моль	Способ определения
28	Золото	P	0–110	$5,6 \cdot 10^{-8}$	23,6	в
		P	250–400	$1,4 \cdot 10^{-7}$	20,5	е
		P	500–840	$5,6 \cdot 10^{-8}$	23,6	д
		P	7,5–58	$4,67 \cdot 10^{-8}$	29,63	е1
		D	—	—	20,5	—
29	Цинк (99,9) (99,9) (ж)	P	50–250	$4,2 \cdot 10^{-7}$	9,21	л
		P	50–250	$5,8 \cdot 10^{-7}$	5,86	л
		P	700–900	$5 \cdot 10^{-6}$	24,8	е
30	Алюминий Al*** Al 99,999 Al 99,8 Al 99,999 Al 99,999 Al 99,999 Al 99,999 Al 99,999 Al 99,999 Al 99,5 Al	P	360–630	$1,1 \cdot 10^{-5}$	40,9	д
		P	450–600	$2,5 \cdot 10^{-6}$	90	д
		P	—	$1,9 \cdot 10^{-5}$	40±4	д
		P	12–55	$9,2 \cdot 10^{-5}$	55,25	е1
		P	—	$4,58 \cdot 10^{-6}$	37,03	е1
		P	300–400	$(0,21–0,26) \cdot 10^{-4}$	58,78	е1
		P	—	—	58,6	л
		P	~30	$2 \cdot 10^{-9}$	4,3	л
		P	550	$2 \cdot 10^{-5}$	40,0±4	д
		P	550	$2 \cdot 10^{-2}$	90±6	д
		P	550	$1 \cdot 10^{-3}$	71±9	д
		P	550	$2 \cdot 10^{-4}$	63±3	д
		P	—	$1,1 \cdot 10^{-5}$	41	л
		P	—	$2,1 \cdot 10^{-5}$	45	л
		P	—	$1,0 \cdot 10^{-5}$	47,7	л
		D	500–650	—	56,1	д
		T	400–660	$2,1 \cdot 10^{-5}$	45,4	м
		T	25–250	—	123	е
		T	20–620	$6 \cdot 10^{-7}$	83,6	д
		P	700–1000	$3,8 \cdot 10^{-6}$	19,3	л
		P	700–1000	$7,5 \cdot 10^{-4}$	62,8	л
		P	900–1000	$7,5 \cdot 10^{-5}$	33,1	е
		P	780–1000	$3,8 \cdot 10^{-6}$	18,4	е

* Технический.

** Йодидный

*** Высокой чистоты, без дефектов

Таблица 3.2.2

**Параметры диффузии водорода в двойных сплавах
на основе железа [1, с. 161–162]**

Массовая доля легирующих элементов, %	Температура, °C	D_0 , 10^{-8} м ² /с	E_a , кДж/моль	Способ определения
Fe*	15–75	5,12	4,15	е
2C	15–75	12,0	7,0	е
50Co	337–717	4,5	111	е
50Co	717–837	0,017	42,5	е
61Co	336–687	1,4	87,1	е
61Co	687–837	0,012	45,2	е
75,57Co (Fe ₁ Co)	507–837	0,0032	50,2	е
% Co → 0	50–300	1,89	6,08	е
Fe	300–725	9,1	12,3	е
2,02Cr	300–725	14,7	19,7	е
5,1Cr	300–725	12,9	19,7	е
8,0Cr	300–725	11	19,7	е
12 и 15Cr	300–725	8,3	19,7	е
% Cr → 0	50–300	2,32	6,23	е
5,2Cr*	15–75	100	15,3	е
10,4Cr*	15–75	111	17,0	е
0,55Cu*	15–75	5,6	4,8	е
3,4Cu*	15–75	26,7	9,7	е
Fe	300–700	9,2	11,3	е
3,7Ge	300–700	7,6	11,0	е
8,28Ge	300–700	8,5	12,5	е
8,80Ge	300–700	8,2	12,8	е
10,6Ge	300–700	8,1	12,9	е
1,5Mn*	15–75	10,3	7,2	е
Mn → 0	50–300	2,37	6,25	е
0,93Mo	300–800	8,9	11,8	е
2,17Mo	300–800	15,9	14,7	е
3,11Mo	300–800	15,3	15,5	е
3Ni	25–90	24	9,4	е
10Ni	25–90	29	16,7	е
20Ni	25–90	$5,3 \cdot 10^2$	29,0	е
30Ni	25–90	$3,1 \cdot 10^3$	43,1	е
40Ni	25–90	$2,9 \cdot 10^3$	54,5	е
50Ni	25–90	$1,2 \cdot 10^3$	52,8	е
60Ni	25–90	$2 \cdot 10^2$	47,7	е
70Ni	25–90	16	40,6	е
80Ni	25–90	4,3	36,4	е

Таблица 3.2.2 (продолжение)

Массовая доля легирующих элементов, %	Температура, °C	D_0 , 10^{-8} м ² /с	E_a , кДж/моль	Способ определения
90Ni	25–90	2,3	33,5	е
100Ni	25–90	5,2	33,5	е
38,83Ni	400–600	28,2	33,9	д, е
38,70Ni	400–800	37,6	37,9	д, е
70,07Ni	400–600	3,9	21,1	д, е
71,9Ni	400–600	81,3	38,3	д, е
	400–800	9,6	17,2	д, е
72,38Ni	400–600	51,2	40,2	д, е
	600–800	3,0	17,2	д, е
74,94Ni	400–600	41,4	41,2	д, е
	600–800	2,9	14,4	д, е
77,96Ni	400–600	42,2	37,1	д, е
	600–800	4,2	19,5	д, е
84,45Ni	400–600	8,2	26,8	д, е
88,4Ni	400–800	21,9	31,9	д, е
99,97Ni	400–600	43,8	36,4	д, е
50Ni	$T < T_k^{**} = 517$ °C	21	34,3	е
	$T > T_k = 517$ °C	97	—	Е
60Ni	$T < T_k = 567$ °C	22	36,8	Е
	$T > T_k = 567$ °C	212	50,7	Е
100Ni	$T > T_k = 357$ °C	9	29,7	Е
	$T < T_k = 357$ °C	52	39,8	Е
5,1Ni*	15–75	6,85	6,6	Е
10,2Ni*	15–75	111	17,0	Е
Ni → 0	50–300	3,08	6,92	Е
0,05P*	15–75	5,12	4,15	Е
0,1P*	15–75	5,48	4,6	Е
0,046S*	15–75	5,3	4,4	Е
Fe	270–750	92	11,3	Е
0,45Si	270–750	82	11,3	Е
0,90Si	270–750	83	11,2	Е
1,53Si	270–750	92	13,3	Е
1,85Si	270–750	95	13,6	Е
3,1Si	270–750	98	14,1	Е
4,00Si	270–750	115	15,2	Е
5,30Si	270–750	156	18,2	Е
5,92Si	270–750	103	18,5	Е
7,86Si	270–750	38	19,8	Е
3,1Si*	15–75	10,2	7,3	Е

Таблица 3.2.2 (окончание)

Массовая доля легирующих элементов, %	Температура, °C	$D_0 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$	Способ определения
0,17Sn*	15–75	5,7	5,0	E
0,66V	300–800	7,34	10,8	E
1,99V	300–800	10,90	13,9	E
2,92V	300–800	9,29	13,4	E
5,0V	300–800	12,50	15,0	E
6,89V	300–800	11,90	16,1	E
10,0V	300–800	21,30	22,2	E
Fe	300–800	9,21	11,3	E
0,85W	300–800	8,6	11,4	E
3,90W	300–800	13,8	15,4	E
5,29W	300–800	22,3	18,3	E
6,40W	300–800	16,8	16,8	e
7,53W	300–800	10,8	13,7	E

* Измерения проведены после заполнения глубоких ловушек водородом
** T_K – точка Кюри

Таблица 3.2.3
Параметры диффузии водорода в сплавах Fe – V – C при температурах 320–730 °C, способ «е» [1, с. 163]

Массовая доля элементов, %	$D_0, 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$		$E_a, \text{ кДж/моль}$	Массовая доля элементов, %	$D_0, 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$		$E_a, \text{ кДж/моль}$
	C	V			C	V	
0,01	0,66	7,34	10,8	0,36	1,05	19,80	18,1
0,01	1,99	10,90	13,9	0,50	1,05	10,20	13,0
0,01	5,00	12,50	15,0	0,36	2,07	19,50	21,0
0,21	0,49	16,20	15,3	0,28	4,15	9,61	17,1
0,18	1,04	28,40	19,8	–	–	–	–

Таблица 3.2.4
Коэффициент диффузии водорода в стали 40ХГМ с различным содержанием серы [2], способ «д»

№ п/п	Содержание серы, %	Температура, K	$D \cdot 10^4, \text{ см}^2/\text{с}$
1.	0,005	673	1,19
2.	0,005	953	2,23
3.	0,023	673	1,15
4.	0,023	953	2,11

Таблица 3.2.5

Параметры диффузии водорода в сплавах на основе цветных металлов [3]
(Р, D, T – изотопы водорода: протий,дейтерий, тритий)

Состав сплава, % (ат.)	Изотоп	Температура, °C	D ₀ , м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ
Li – 0,02Al	T	276–381	8,5 · 10 ⁻⁹	43,9	в
Li – 0,26Al	T	276–381	9,3 · 10 ⁻⁹	48,5	в
Li – 1,12Al	T	381–480	5,3 · 10 ⁻⁹	62,7	в
Nb–1Zr	D	650–875	8,5 · 10 ⁻⁸	48,2	—
Ni	P	420–850	1,4 · 10 ⁻⁶	43,8	е
Ni–3Fe	P	420–850	1,6 · 10 ⁻⁶	44,6	е
Ni–5Fe	P	420–850	1,9 · 10 ⁻⁶	46,9	е
Ni–9Fe	P	420–850	2,3 · 10 ⁻⁶	48,8	е
Ni–23,5Fe–22W*	P	485–1040	1,1 · 10 ⁻⁶	45,2	д
Ni–19Mn	P	520–900	8,9 · 10 ⁻⁷	41,9	е
Ni–30Mn	P	520–900	5,8 · 10 ⁻⁷	42,3	е
Ni–4,4V	P	180–440	7,1 · 10 ⁻⁷	42,2	—
Ti (α)	P	—	—	48,1	з
Ti – 1,5Nb (α)	P	500–700	1,6 · 10 ⁻⁵	63,7	е
Ti – 4V (α)	P	—	—	48,1	з
Ti (β)	P	—	—	28,9	з
Ti – 4V (β)	P	—	—	9,6	з
100V	P	–43... 200	2,7 · 10 ⁻⁸	4,1	а
	D	–43... 200	4 · 10 ⁻⁸	6,9	а
V – 1Ti	P	–43... 200	3,7 · 10 ⁻⁸	4,7	а
	D	–43... 200	3,8 · 10 ⁻⁸	7,2	а
V – 5Ti	P	–43... 200	2,8 · 10 ⁻⁷	13,9	а
	D	–43... 200	1,12 · 10 ⁻⁷	13,1	а
V – 10Ti	P	–43... 200	3,4 · 10 ⁻⁷	16,2	а
	D	–43... 200	1,15 · 10 ⁻⁷	15,2	а
V – 20Ti	P	–43... 200	2,5 · 10 ⁻⁷	17,7	а
	D	–43... 200	2,8 · 10 ⁻⁷	19,7	а
V – 30Ti	P	–43... 200	2,6 · 10 ⁻⁷	19,3	а
	D	–43... 200	2,1 · 10 ⁻⁷	21,3	а
Ti (β)	P	–43... 200	2 · 10 ⁻⁷	18	а
W – 3,5Ni – 1,6Fe*	P	510–1030	5,7 · 10 ⁻⁷	45,2	д
Zr – 2,5Nb	P	200–500	1,17 · 10 ⁻⁷	33,6	—
	P	500–700	2,53 · 10 ⁻⁶	53,44	—
Zr – 20Nb	P	200–400	5,38 · 10 ⁻⁷	25,3	—

* Состав, % (мас.)

Таблица 3.2.6

Расчетные значения коэффициента диффузии водорода в MgH_x при температуре 673 К [4] по данным методов компьютерного моделирования

№ п/п	Значение x	Тип решетки	D, м ² /с	Примечание
1	0,0625	ГПУ	$1,11 \cdot 10^{-8}$	—
2	0,0625	ОЦК	$2,8 \cdot 10^{-8}$	Метастабильная ОЦКфаза может образовываться на границе втонких пленках Mg/Nb, что приводит к переходу ГПУ – ОЦК в магний.
3	0,5	ОЦК	$3,64 \cdot 10^{-8}$	За счет тетрагональных искажений ОЦК структура магния может трансформироваться в ГЦК.
4	0,0625	ГЦК	$4,37 \cdot 10^{-9}$	
5	0,5	ГЦК	$7,71 \cdot 10^{-9}$	

Таблица 3.2.7

Коэффициенты диффузии водорода в некоторых металлах при высоких температурах [5], моделирование методом молекулярной динамики

Металл	Температура, К	Плотность ρ, г/см ³	Коэффициент диффузии D, см ² /с	lg D
Никель	1811	7,75	$7,08 \cdot 10^{-4}$	-3,15
Цинк	1811	6,8	$2 \cdot 10^{-3}$	-2,7
Железо	1811	6,98	$1,4 \cdot 10^{-3}$	-2,85
Медь	1811	7,62	$6,03 \cdot 10^{-3}$	-2,22
Серебро	1811	8,82	$3,09 \cdot 10^{-3}$	-2,51
Цирконий	2273	6,64	$5,01 \cdot 10^{-4}$	-3,3
Ниобий (расч.)	3200	8,0	$1,1 \cdot 10^{-3}$	-2,97
Тантал	3400	15	$2,93 \cdot 10^{-2}$	-1,53

Примечание. Уравнение зависимости D(см²/с) от ρ (г/см³): $\lg D = 0,1376 \cdot \rho - 3,7577$.

Таблица 3.2.8

Диффузионные параметры водорода в металлах V группы [6], метод электропроводности

Металл	T, К	D ₀ , м ² /с	E _a , кДж/моль
Ванадий	573–1000	$8,6 \cdot 10^{-8}$	7,6
Ванадий	1000–1273	$2,2 \cdot 10^{-6}$	33,2
Ниобий	573–1223	$2,4 \cdot 10^{-8}$	10,1
Ниобий	1223–1323	$8,9 \cdot 10^{-7}$	36,6
Тантал	573–1083	$2,1 \cdot 10^{-8}$	14,0
Тантал	1083–1273	$6,4 \cdot 10^{-7}$	44,2

Таблица 3.2.9

**Коэффициент диффузии водорода в уране и сплавах U – Ti и U – Nb – Zr,
способ «д» [7, 8, с. 234]**

t, °C	[H], ppm (мас.)	D · 10 ⁸ , м ² /с	t, °C	[H], ppm (мас.)	D · 10 ⁸ , м ² /с
Чистый уран					
411	7,4	0,032	990	8,3	2,1
514	7,4	0,085	Сплав U – 7,5Nb – 2,5Zr		
628	7,4	0,37	1000	8–35	0,86–1,05
742	7,7	0,61	900	29	0,78
870	7,7	1,2	800	29	0,61
977	7,7	1,6	475	8,7	0,077
514	8,4	0,081	370	9,2	0,065
628	8,4	0,43	610	8,1	0,30
742	9,1	0,63	730	7,0	0,42
870	9,1	1,1	830	6,0	0,58
977	8,8	1,5	920	8,8	0,68
Сплав U – 0,75Ti			1000	7,0	0,71
555	11,2	0,2	1050	8,5	0,78
640	11,0	0,37	425	27	0,11
730	4,7	0,62	530	33	0,12
820	10,9	1,4	645	28	0,19
900	52	1,8	775	32	0,49
900	48	1,9	860	26	0,71

Примечание. Концентрации компонентов сплавов указаны в % (мас.)

Таблица 3.2.10

Параметры диффузии водорода в меди, серебре и золоте [9], метод «д»

№ п/п	Металл	Температура, °C	10 ³ /T, К ⁻¹	D ₀ , м ² /с	E _a , кДж/моль
1	Медь	350–700	1,6–1,0	–	38,5
2	Серебро	350–700	1,6–1,0	–	31,4
3	Золото	500–940	1,3–0,8	5,6 · 10 ⁻⁸	23,6

Таблица 3.2.11

**Параметры диффузии водорода в палладии и сплавах на его основе
[1, с. 169–171] (Р, D – изотопы водорода: протий, дейтерий)**

Состав, % (ат.)	Изотоп	Концентрация водорода, % (ат.)	t, °C	D ₀ , 10 ⁻⁷ м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ определения
Pd	P	малая	0–80	4,5	24,3	д
10Ag	P	малая	0–80	3,9	24,3	д
25Ag	P	малая	0–80	3,3	24,3	д
10Ag	P	60,4	20–100	12,6	28,1	д
20Ag	P	67,9	20–100	10,9	28,5	д
25Ag	P	41,4	20–100	11,0	29,1	д
30Ag	P	35,6	20–100	7,7	28,9	д
40Ag	P	25,1	20–100	5,85	29,3	д
Pd	D	малая	20–100	2,5	21,6	е1
Pd	D	33,5	20–100	8	23,9	е1
Pd	D	70,8	20–100	3,45	22,2	е1
Pd	P	–	6–62	0,87	22,18	е1
9,9Ag*	P	–	6–62	1,02	22,88	е1
19,9Ag*	P	–	6–62	0,98	23,51	е1
30Ag*	P	–	6–62	0,53	23,57	е1
39,9Ag*	P	–	6–62	0,043	22,32	е1
49,9Ag*	P	–	6–62	1,27 · 10 ⁻³	16,02	е1
Pd**	P	–	6–62	1,01	21,76	е1
9,9Ag**	P	–	6–62	1,17	22,49	е1
19,9Ag**	P	–	6–62	1,07	22,98	е1
30Ag**	P	–	6–62	0,534	22,89	е1
39,9Ag**	P	–	6–62	3,42 · 10 ⁻²	21,38	е1
49,9Ag**	P	–	6–62	1,06 · 10 ⁻³	15,03	е1
25Ag	D	62,2	0–80	11,5	23,4	е1
Pd***	P	–	6–62	1,05	21,42	е1
9,9Ag***	P	–	6–62	1,31	22,41	е1
19,9Ag***	P	–	6–62	1,17	22,95	е1
30,0Ag***	P	–	6–62	0,594	22,64	е1
39,9Ag***	P	–	6–62	3,28 · 10 ⁻²	21,13	е1
49,9Ag***	P	–	6–62	1,11 · 10 ⁻³	14,85	е1
10Au*	P	–	6–62	0,564	21,28	е1
20Au*	P	–	6–62	0,449	21,16	е1
30,1Au*	P	–	6–62	9,98 · 10 ⁻²	20,75	е1
39,9Au*	P	–	6–62	4,9 · 10 ⁻⁴	13,58	е1
50Au*	P	–	6–62	1,22 · 10 ⁻⁴	10,42	е1
10Au**	P	–	6–62	0,596	20,57	е1
20Au**	P	–	6–62	0,505	20,58	е1

Таблица 3.2.11 (продолжение)

Состав, % (ат.)	Изотоп	Концентрация водорода, % (ат.)	t, °C	D ₀ , 10 ⁻⁷ м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ определения
30,1Au**	P	—	6–62	8,72 · 10 ⁻²	19,83	e1
39,9Au**	P	—	6–62	2,51 · 10 ⁻⁴	11,63	e1
50Au**	P	—	6–62	7,38 · 10 ⁻⁵	8,780	e1
10Au***	P	—	6–62	0,705	20,66	e1
20Au***	P	—	6–62	0,54	20,59	e1
30,1Au***	P	—	6–62	9,51 · 10 ⁻²	19,88	e1
39,9Au***	P	—	6–62	2,76 · 10 ⁻⁴	11,62	e1
50Au***	P	—	6–62	7,33 · 10 ⁻⁵	8,54	e1
Pd	P	—	7–60	1,05	21,42	e1
2,5B	P	—	7–60	1,03	20,88	e1
5B	P	—	7–60	0,833	20,47	e1
7,5B	P	—	7–60	0,54	19,86	e1
10B	P	—	7–60	0,33	18,77	e1
2Ce	P	—	7–60	0,346	18,07	e1
4Ce	P	—	7–60	0,221	16,57	e1
6Ce	P	—	7–60	0,175	15,90	e1
8Ce	P	—	7–60	0,189	15,86	e1
10Ce	P	—	7–60	0,219	16,32	e1
Pd	P	0,10	0–50	7	22,33	e1
1,6Cu	P	0,10	0–46	1,96	21,5	e1
3,3Cu	P	0,10	0–49	3,16	23,0	e1
7,5Cu	P	0,10	0–49	1,51	21,67	e1
12,5Cu	P	0,10	0–49,5	1,27	21,66	e1
Pd	P	—	6–62	1,05	21,42	e1
3,1Fe	P	—	6–62	0,66	21,38	e1
6,2Fe	P	—	6–62	0,588	22,14	e1
9,0Fe	P	—	6–62	0,683	23,62	e1
12,0Fe	P	—	6–62	1,45	26,61	e1
15,0Fe	P	—	6–62	5,62	31,22	e1
Pd	P	0,1	4–54	7	22,33	e1
0,1Nb	P	0,1	4–54	2,88	22,24	e1
1,1Nb	P	0,1	5–60	1,56	21,17	e1
2,1Nb	P	0,1	7–49	3,23	23,47	e1
3,7Nb	P	0,1	7–49	3,75	24,84	e1
6,5Nb	P	0,1	6,5–50	23,36	32,02	e1
5Pb	P	49,4	0–80	11,5	26,8	e1
5Rh	P	28,3	0–80	43	29,7	e1
Pd	P	—	7–87	2,89	21,19	e1
2Pt	P	—	7–87	2,81	22,21	e1

Таблица 3.2.11 (продолжение)

Состав, % (ат.)	Изотоп	Концентрация водорода, % (ат.)	t, °C	D ₀ , 10 ⁻⁷ м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ определения
5Pt	P	—	7–87	3,13	22,68	e1
8Pt	P	—	7–87	3,39	23,07	e1
12Pt	P	—	7–87	2,77	23,25	e1
21Pt	P	—	7–87	2,98	24,14	e1
31Pt	P	—	7–87	5,86	27,06	e1
44Pt	P	—	7–87	5,37	29,32	e1
64Pt	P	—	7–87	23,54	37,31	e1
Pd	P	—	30–240	5,25	24,1	e
5Rh	P	—	30–240	5,8	26,4	e
10Rh	P	—	30–240	6,5	28,1	e
15Rh	P	—	30–240	10,4	28,5	e
20Rh	P	—	30–240	8,0	32,2	e
30Rh	P	—	30–240	6,6	36,8	e
40Rh	P	—	30–240	5,2	43,5	e
Pd	P	—	7–87	2,89	22,19	e1
3Rh	P	—	7–87	3,95	23,54	e1
6Rh	P	—	7–87	4,22	24,15	e1
8Rh	P	—	7–87	4,35	25,03	e1
10Rh	P	—	7–87	6,49	26,59	e1
15Rh	P	—	7–87	4,89	24,45	e1
21Rh	P	—	7–87	8,18	31,27	e1
26Rh	P	—	7–87	5,62	32,24	e1
33Rh	P	—	7–87	5,83	35,10	e1
5Rh5Ag	P	34,6	0–80	31	29,7	e1
5S	P	52,0	0–80	12	26,8	e1
5Sn	D	малая	0–80	3,3	24,3	e1
5Sn	D	52,8	0–80	6	23,9	e1
Pd	P	—	6–62	1,05	21,42	e1
2,5V	P	—	6–62	0,612	21,43	e1
5,0V	P	—	6–62	1,66	25,33	e1
7,6V	P	—	6–62	7,15	50,55	e1
10V	P	—	6–62	143	39,27	e1
Pd	P	—	7–60	1,05	21,42	e1
2Y	P	—	7–60	1,08	21,17	e1
3,9Y	P	—	7–60	0,966	20,79	e1
6,0Y	P	—	7–60	0,799	20,33	e1
8,0Y	P	—	7–60	0,449	19,20	e1
10Y	P	—	7–60	0,19	17,53	e1
Pd	P	10 ⁻²	—	2,22	21,62	e

Таблица 3.2.11 (окончание)

Состав, % (ат.)	Изотоп	Концентрация водорода, % (ат.)	t, °C	D_0 , 10^{-7} м ² /с	E_a , кДж/моль	Способ определения
2,6Y	P	10 ⁻²	—	$1,10 \cdot 10^3$	39,06	e
4,98Y	P	10 ⁻²	—	$1,24 \cdot 10^3$	39,68	e
8,1Y	P	10 ⁻²	—	$1,49 \cdot 10^3$	42,04	e
10,1Y	P	10 ⁻²	—	$2,21 \cdot 10^3$	46,19	e

* Холодная прокатка.
** Отжиг при 500 °C, 1 ч.
*** Отжиг при 850 °C, 1 ч.

Таблица 3.2.12

Параметры диффузии водорода в сплавах на основе циркония, никеля и меди [1, с. 178–179]

Марка и/или состав сплава, % (мас.)	Изотоп водорода	t, °C	$D_0 (D) \cdot 10^{-7}$, м ² /с	E_a , кДж/моль	Способ
Циркаллой-2	T	-78... 204	0,21	36,6	a, b
Zr – 2,5Nb	P	250–500	1,17	33,6	a
Zr – 2,5Nb	P	500–700	25,3	53,44	a
Zr – 2,5Nb	P	40–50	(9,3–10,3)·10	—	a
Zr – 2Nb – 0,5Cu – 0,1O ₂	P	50–70	(18–19)·10	—	a
Нихром (77Ni20Cr2Fe)	P	—	1,11	37,2	e
Монель (65Ni33Cu2Fe)	P	—	1,43	34,4	e
X20H80	P	300–500	52,9	20,0	—
Инконель 600	P	200–500	9,9	43,16	—
Инконель 600	P	223–923	1,36	37,7	e
Инконель X	P	223–923	4,62	36,6	e

Таблица 3.2.12 (окончание)

Марка и/или состав сплава, % (мас.)	Изотоп водорода	t, °C	$D_0 (D) \cdot 10^{-7}$, м ² /с	E_a , кДж/моль	Способ
Инконель 718	а) отжиг в вакууме при 954 °C	P	150–500	4,7	e
	б) закалка с 954 °C на воздухе	P	150–500	1,1	49,86
	в) закалка с 1038 °C	P	150–500	11	50,01
	г) закалка с 954 °C + старение при 718 °C + охлаждение (55 К/ч) до 621 °C, выдержка 10 ч, охлаждение на воздухе	P	150–500	14	51,87
	д) закалка с 1038 °C + старение (см. пункт г)	P	150–500	6,8	49,57
Инконель 903, закалка	P	150–500	24,6	52,7	e
Хастеллой С-276, 60 % холодная деформация	P	25	$2,53 \cdot 10$	–	e1
Хастеллой С-276, 60 % холодная деформация + старение при 500 °C, 100 ч	P	25	$9,6 \cdot 10$	–	e1
Ni + 2 % ThO ₂	P	100–450	6,44	40,27	–
ЖС6КП	P	20–800	0,9	38,0	e
Медь М1 (чистая)	P	527–727	22,9	47,3	e
Медь М1 (окисленная)	P	527–727	25,1	47,3	e
Сплав ОГ2 – 02 (7Sn – 0,2P)	P	527–727	3,2	38,5	e

Таблица 3.2.13

Параметры диффузии водорода в интерметаллидах со структурой L1₂ [10], способ «е»

№п/п	Сплав	D ₀ , м ² /с	E _a , кДж/моль
1	(Co, Fe) ₃ V	1,28 · 10 ⁻⁶	55,3
2	Ni ₃ Fe	4,38 · 10 ⁻⁶	54,6
3	Ni ₃ Fe	—	39,6
4	Ni ₃ Mn	—	38,6
5	Pd ₃ Fe	—	48,2

Таблица 3.2.14

Коэффициенты диффузии изотопов водорода в цирконии и его сплавах [11]

Материал	Изотоп	D ₀ · 10 ⁷ , м ² /с	E _a , кДж/моль
Цирконий	H	1,09	47,69
Цирконий	H	0,714	29,53
Циркалой-2	H	2,17	35,05
Цирконий	T	1,53	37,94
β-цирконий	H	5,32	34,80
Цирконий, циркалои	H	7,0	44,34
Циркалой-2	T	0,21	35,56
Цирконий	H	40,0	48,13
Циркалой-2	T	1,04	42,1
Zr-2,5Nb, Zr-20Nb	H	1,17	33,60
Zr-2,5Nb, канальный реактор: послеэкструзии	T	0,18	16,40
Zr-2,5Nb, канальный реактор	T	2,4	34,75
PickeringNGS, в продольном направлении канальный реактор PickeringNGS, в поперечном направлении	T	3,8	38,62
Darlington NGS, труба 1, секция 1 в состоянии поставки	T	4,9	41,51
Там же, труба 1, секция 15	T	4,0	40,55
Там же, труба 2	T	1,4	34,75
Zr-2,5Nb, канальный реактор: термообработка при 400 °C	T	3,5	39,58
Zr-2,5Nb, канальный реактор: термообработка при 565 °C	T	5,2	42,48

Таблица 3.2.15

Коэффициенты диффузии водорода в титане и его сплавах [1, с. 179–180]

Тип сплава	Сплав	t, °C	D ₀ , м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ
α	BT1-1	500–700	$1,15 \cdot 10^{-6}$	46,1	а, д
	BT1	20–200	$2,8 \cdot 10^{-9}$	23,9	а, д
		200–800	$3,3 \cdot 10^{-6}$	57,8	а, д
	BT5	20–200	$3,1 \cdot 10^{-9}$	32,7	а, д
		200–800	$3,84 \cdot 10^{-10}$	62,0	а, д
	Ti – 5Al – 2,5Sn	74	$(0,9–6) \cdot 10^{-14}$	—	а, в
		600–700	$1,22 \cdot 10^{-6}$	53,2	д
	Ti – 4Al – 4Mn	600–800	$1,86 \cdot 10^{-7}$	37,3	д
	OT4	20–200	$2,49 \cdot 10^{-8}$	29,9	а, д
		200–800	$2,7 \cdot 10^{-6}$	57,8	а, д
Псевдо- α	OT4-1	20–200	$2,4 \cdot 10^{-8}$	28,8	а, д
		200–800	$2,4 \cdot 10^{-6}$	43,1	а, д
	BT20	20–200	$5,2 \cdot 10^{-10}$	20,1	а, д
		200–800	$5,5 \cdot 10^{-7}$	44,0	а, д
	BT6C	20–200	$5,3 \cdot 10^{-9}$	25,0	а, д
		200–800	$5,8 \cdot 10^{-7}$	42,9	а, д
	BT10	20–200	$3 \cdot 10^{-9}$	28,9	а, д
		200–800	$3,3 \cdot 10^{-6}$	56,9	а, д
	BT3-1	20–200	$4,6 \cdot 10^{-9}$	23,6	а, д
		200–800	$4,8 \cdot 10^{-7}$	41,3	а, д
$\alpha + \beta$	BT8	20–200	$6,3 \cdot 10^{-8}$	21,4	а, д
		200–800	$6,4 \cdot 10^{-7}$	33,9	а, д
	BT14	20–200	$7,2 \cdot 10^{-8}$	20,6	а, д
		200–800	$7,4 \cdot 10^{-7}$	30,1	а, д
	BT16	20–200	$6,2 \cdot 10^{-8}$	16,6	а, д
		200–800	$6,9 \cdot 10^{-7}$	29,2	а, д
	BT22	20–200	$4,4 \cdot 10^{-9}$	19,4	а, д
		200–800	$5,0 \cdot 10^{-7}$	37,5	а, д
	BT30	20–200	$2,1 \cdot 10^{-9}$	13,0	а, д
		200–800	$2,1 \cdot 10^{-7}$	26,6	а, д
β	BT15	20–200	$1,5 \cdot 10^{-8}$	11,1	а, д
		200–800	$1,5 \cdot 10^{-7}$	22,5	а, д
		20–500	$1,6 \cdot 10^{-7}$	21,5	а, д

Таблица 3.2.16

Значения энергии активации самодиффузии водорода в кристаллитах гидридов ванадия различного размера[12], способ «з»

Состав	Размер зерна, нм	Q , мэВ, при T , К		Q_v , мэВ, при T , К 200–300	Q_g , мэВ, при T , К	
		120–200	200–300		120–200	200–300
$VH_{0,82}$	80	41±11	155±3	172	—	180±12
$VH_{0,73}$	30	48±3	121±4	120	59±9	134±4
$VH_{0,67}$	10	67±5	80±2	—	67±5	80±2

Примечание. Q – E_a общей диффузии, Q_v – E_a объемной диффузии, Q_g – E_a граничной диффузии.

Таблица 3.2.17

Влияние РЗМ на коэффициент диффузии водорода в алюминии при температурах 680–800 °С, капиллярный метод «н» [1, с. 181–182]

Сплав	Содержание РЗМ, %	E_a , Дж/моль	D_0 , см ² /с
A99	Ce 0,1	75 420±2724	9,19
	0,2	90 504±2179	27,77
	0,3	100 560±1886	72,21
	0,4	87 990±1467	25,41
	0,5	77 515±2724	10,38
	La 0,1	76 677±1886	10,85
	0,2	80 448±2263	15,50
	0,3	89 666±1969	42,74
	0,4	76 677±1467	25,46
	0,5	59 917±1886	2,15
БАЛ10	Y 0,1	59 146±1048	1,05
	0,2	70 392±2137	4,21
	0,3	64 945±1131	2,15
	0,4	65 789±1467	2,72
	0,5	64 945±1299	2,32
	Ce 0	58 660±1467	0,906
	0,1	63 269±1467	1,32
	0,2	69 973±2305	2,54
	0,3	71 230±2221	3,29
	0,4	69 135±1341	2,74
БАЛ10	La 0,1	62 850±1131	1,10
	0,2	67 040±1467	1,71
	0,3	56 565±1467	1,05
	0,4	54 470±1173	0,86

Таблица 3.2.17 (окончание)

Сплав	Содержание РЗМ, %	E_a , Дж/моль	D_0 , см ² /с
АЛ34	Y 0,1	67 040±1802	2,10
	0,2	72 068±1886	3,52
	0,3	68 507 ± 1467	3,06
	0,4	65 783±1006	2,77
	Ce 0	65 783±1048	2,53
	0,1	69 135±1257	3,02
	0,2	71 649±1131	3,49
	0,3	71 230±1550	3,08
	0,4	69 135±1676	3,25
	La 0,1	68 297±1467	2,20
	0,2	69 973±1048	2,31
	0,3	71 230±1550	2,32
	0,4	67 459±1425	1,43
	Y 0,1	67 040 ± 1550	2,29
	0,2	69 135±1886	2,23
	0,3	68 088 ± 1467	1,66
	0,4	67 040±1362	1,64

Таблица 3.2.18

Диффузия водорода в двойных гидридах [1, с. 182–185]

Состав гидрида	t, °C	D_0 (D), м ² /с	E_a , кДж/моль	Способ
Группа IA				
LiH	450	$5 \cdot 10^{-13}$	—	—
LiH	400–550	$2,4 \cdot 10^{-6}$	102	л
LiD	465	$1,4 \cdot 10^{-13}$	—	—
Группа IIIA				
YH _{1,91}	—	—	31±1,2	—
YH _{1,93}	—	—	42,3±1,7	—
YH _{1,96}	—	—	41±1,7	—
LuH _{0,17}	60–100	—	26,8±1,9	—
ThH _{1,8}	173–470	—	76,6	з
ThH _{2,1}	173–470	—	67,8	з
UH ₃	—	—	25,5±4	—
UH ₃	225	—	80,6±1,7	з

Таблица 3.2.18 (продолжение)

Состав гидрида	$t, ^\circ\text{C}$	$D_0(D), \text{м}^2/\text{с}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	Способ
Группа IVA				
Ti _{0,7} H _{0,3} (γ)	—	10^{-7}	44,0	з
TiH _{0,57}	350–560	$(7,8 \pm 1) \cdot 10^{-8}$	15,0	з
TiH _{0,7}	350–560	$(6,3 \pm 1) \cdot 10^{-8}$	45,3	з
TiH (β)	800–1000	$6,57 \cdot 10^{-8}$	49,4	д
TiH _{1,25}	150–350	—	45,6±3	—
TiH _{1,55}	450–550	—	—	—
TiH _{1,60}	500–900	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$68,13 \pm 4,5$	з
TiH _{1,62}	275–575	$(11 \pm 2) \cdot 10^{-8}$	45,2±3	—
TiH _{1,71}	450–900	—	—	з
TiH _{1,79}	275–575	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	51,9±3	—
TiH _{1,81}	–43... 560	—	50	з
TiH _{1,90}	–43... 560	—	50	з
ZrH _{1,72}	550–850	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-8}$	$49,8 \pm 3,3$	—
ZrH _{1,90}	550–850	$(17,4 \pm 4) \cdot 10^{-8}$	$60,3 \pm 4$	—
ZrH _{1,80}	25	$3,6 \cdot 10^{-18}$	—	—
ZrH _{1,50}	750–900	$3,57 \cdot 10^{-4}$	$132,8 \pm 9,6$	в
ZrH _{1,60}	700–850	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$121,9 \pm 10,9$	в
ZrH _{1,70}	650–800	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$118,7 \pm 8,4$	в
ZrH _{1,80}	550–700	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$92,2 \pm 9,2$	в
ZrH _{1,90}	500–600	$3,16 \cdot 10^{-7}$	$80,9 \pm 24,3$	в
HfH _{1,20}	—	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$44,5 \pm 16,1$	в
HfH _{1,26}	800–1000	$3,5 \cdot 10^{-6}$	79,4	в
HfH _{1,35}	280–600	—	58,6±4	—
HfH _{1,36}	60–80	—	34,8±2	з
HfH _{1,36}	80–100	—	86,7±6	з
HfH _{1,75}	60–100	—	38,5±2	з
HfH _{1,5}	100–143	—	78,7±6	з
HfH _{1,5}	280–600	$(40 \pm 8) \cdot 10^{-8}$	65,3±4	—
HfH _{1,53}	60–100	—	39,8±2	з
HfH _{1,53}	100–130	—	82,9±6	з
HfH _{1,84}	280–600	—	45,2±4	—
HfH _{1,98}	280–600	$(60 \pm 12) \cdot 10^{-8}$	78,3±6	д
HfH _{1,98}	170–240	—	81,6±6	з

Таблица 3.2.18 (продолжение)

Состав гидрида	t, °C	D ₀ (D), м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ
Группа VA				
VH _{0,3}	125–275	6,8 · 10 ⁻⁸	10,6 ± 3,9	з
VH _{0,05}	400–920	9 · 10 ⁻⁸	18,3 ± 2	—
VH _{0,1}	580–920	5 · 10 ⁻⁸	28,9 ± 2	—
VH _{0,4}	500–950	2 · 10 ⁻⁸	28 ± 2	—
VH _{0,8}	200–400	4 · 10 ⁻¹⁰	3,86 ± 1	—
VH _{0,17}	—	4,3 · 10 ⁻⁸	8,4 ± 0,5	—
VH _{0,32}	—	4,0 · 10 ⁻⁸	8,6 ± 0,5	—
VH _{0,31}	—	3,8 · 10 ⁻⁸	8,6 ± 0,5	—
VH _{0,38}	—	4,4 · 10 ⁻⁸	10,2 ± 0,5	—
VH _{0,51}	—	5,2 · 10 ⁻⁸	11,7 ± 0,5	—
VH _{0,68}	—	4,7 · 10 ⁻⁸	12,6 ± 0,5	—
NbH _{0,709}	-173... 25	—	17,6 ± 1,3	—
NbH _{0,784}	-173... 25	—	22,2 ± 1,3	—
NbH _{0,830}	-173... 25	—	20,5 ± 1,3	—
NbH _{0,883}	-173... 25	—	17,6 ± 1,3	—
NbH _{0,7}	-53... 3	—	20,9 ± 1,3	—
NbH _{0,76}	-23... 55	—	20,9 ± 1,3	—
NbH _{0,91}	-23... 55	—	23 ± 1,3	—
NbH _{0,95}	-23... 55	—	23 ± 1,3	—
NbH _{0,7}	30–125	—	15,5 ± 1,3	—
NbH _{0,6}	90–243	6,6 · 10 ⁻⁸	15,9 ± 0,8	—
NbH _{0,6}	100–243	6,6 · 10 ⁻⁸	15,9 ± 0,8	—
NbH _{0,05}	450–950	5 · 10 ⁻⁸	16,4 ± 2	—
NbH _{0,1}	450–950	4 · 10 ⁻⁸	28,9 ± 2	—
NbH _{0,4}	450–950	2 · 10 ⁻⁸	33,1 ± 2	—
NbH _{0,8}	180–420	5 · 10 ⁻⁹	9,65 ± 2	—
NbH _{0,1}	—	(3,2 ± 2) · 10 ⁻⁸	11,1 ± 0,7	—
NbH _{0,33}	—	4,9 · 10 ⁻⁸	13,7 ± 0,7	—
NbH _{0,55}	—	10 ⁻⁷	16,2 ± 0,7	—
NbH _{0,70}	—	7,2 · 10 ⁻⁸	16,8 ± 0,7	—
NbH _{0,89}	—	5,6 · 10 ⁻⁸	—	—

Таблица 3.2.18 (окончание)

Состав гидрида	$t, ^\circ\text{C}$	$D_0 (D), \text{м}^2/\text{с}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	Способ
TaH _{0,155}	-196... 200	-	12,9	з
TaH _{0,677}	-196... 200	-	13,5	з
TaH _{0,536}	-191... 25	-	4,6±1,3	-
TaH _{0,610}	-191... 25	-	7,1±1,3	-
TaH _{0,666}	-191... 25	-	9,2±1,3	-
TaH _{0,753}	-196... 25	-	11,3	-
TaH	-123... 25	-	13,9	-
TaH _{0,05}	450-950	$5 \cdot 10^{-8}$	16,4±2	-
TaH _{0,1}	450-950	$4 \cdot 10^{-8}$	28,9±2	-
TaH _{0,4}	450-950	$2 \cdot 10^{-8}$	33,1±2	-
TaH _{0,8}	450-950	$5 \cdot 10^{-8}$	9,65±2	-
TaH _{0,12}	-	$3,1 \cdot 10^{-8}$	13,8±0,7	-
TaH _{0,17}	-	$4,6 \cdot 10^{-8}$	15,8±0,7	-
TaH _{0,34}	-	$3,5 \cdot 10^{-8}$	15,6±0,7	-
TaH _{0,38}	-	$4,1 \cdot 10^{-8}$	16,4±0,7	-
TaH _{0,52}	-	$4,3 \cdot 10^{-8}$	17,5±0,7	-
TaH _{0,74}	-	$2,6 \cdot 10^{-8}$	16,4±0,7	-
TaH _{0,77}	-	$3,3 \cdot 10^{-8}$	17,7±0,7	-
TaH _{0,57}	350-560	$(7,81 \pm 1) \cdot 10^{-8}$	14,5±1	з
TaH _{0,7}	350-560	$(6,3 \pm 1) \cdot 10^{-8}$	14,2±1	з
Группа VIII				
PdH _{0,7}	-173... 78	-	9,6±2	
PdH _{0,7}	-78... 57	$1,1 \cdot 10^{-4}$	22±1	з
PdH _{0,7}	23-140	$9 \cdot 10^{-8}$	21,9±0,6	з
PdH _{0,76}	-73... 47	$3,7 \cdot 10^{-8}$	22,2±0,2	д
PdH _x (β)	-	$(3,65 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	23,4	-
PdH _x (β)	-	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	21,6	-
PdH _x (β)	-65... 65	$1,13 \cdot 10^{-6}$	27,1	-
PdH _x (β)	-65... 65	$1,05 \cdot 10^{-6}$	-	-

Таблица 3.2.19

Диффузия водорода в интерметаллидах и сложных гидридах [1, с. 185–186]

Состав	t, °C	D ₀ (D), м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ
FeNi ₃	300–480	2 · 10 ⁻⁷	36,66	е
FeNi ₃	600–850	3,2 · 10 ⁻⁷	36,66	е
Fe _{0,8} Ni _{0,2} TiH _{1,24}	–173...200	5 · 10 ⁻¹¹	26,06	к
FeTi	210–400	3 · 10 ⁻⁹	19,88	и
FeTi	210–400	1,7 · 10 ⁻⁷	41,69	и
FeTiH _{x→0}	107–407	10,1 · 10 ⁻⁸	47,86	д
FeTiH _{x→0}	107–407	5,5 · 10 ⁻⁸	46,42	д
FeTiD _{x→0}	127–400	8,2 · 10 ⁻⁸	49,41	д
FeTiD _{x→0}	127–400	5,5 · 10 ⁻⁸	48,64	д
FeTiH	127–217	4,3 · 10 ⁻⁸	52,11	к
FeTiH (β)	77–140	4,2 · 10 ⁻¹¹	31,85	з
FeTiH _x (β)	67–147	—	25,09	з
FeTiH (β)	360–477	7,2 · 10 ⁻⁸	48,25	и
FeTiH _x (β)	0–29	1,1 · 10 ⁻⁸	32,81	д
FeTi (α)	112–512	7,8 · 10 ⁻⁸	48,25	б
FeTiH _x (β)	127–213	4 · 10 ⁻⁷	48,25	к
FeTiD _x	–273...527	6,9 · 10 ⁻⁸	47,29	д
LaCo ₅ H _{0,2-0,4}	20–80	5 · 10 ⁻¹⁰	34	д
LaCo ₅ H ₁₋₄	20–80	3 · 10 ⁻¹²	22	д
LaNi ₃ H _{4,9}	—	10 ⁻⁶	20,5 ± 5	з
LaNi ₃ H _{4,7}	—	10 ⁻⁶	20,1 ± 2	з
La ₂ Ni ₇ H _{11,4}	—	10 ⁻⁶	21 ± 2	з
La ₂ Ni ₇ H _{9,9}	—	6 · 10 ⁻⁷	21 ± 2	з
LaNi ₅ H _{6,2}	—	4,5 · 10 ⁻⁶	19,2 ± 2	—
LaNi ₅ H _{6,6}	—	4,5 · 10 ⁻⁶	19,2 ± 2	—
LaNi ₅ H ₆	7–127	2,1 · 10 ⁻⁷	26,5 ± 1,5	и
	~ 300	6 · 10 ⁻⁹	10,6	и
	~ 300	2,1 · 10 ⁻⁷	26,5	и
	~ 300	1,5 · 10 ⁻⁸	21,0	и
	~ 300	3,2 · 10 ⁻⁸	24,0	з
	~ 300	1,6 · 10 ⁻⁷	28,9	з
	~ 300	1,4 · 10 ⁻⁵	39,7	з
	~ 300	—	20,0	з
	~ 300	—	29,1	з
	~ 300	—	21,0	з
LaNi ₅ H _{0,2-6,6}	–123...27	4,5 · 10 ⁻⁶	22,20	з
LaNi ₅ H _{0,2-6,6}	–123...27	8 · 10 ^{-8*}	22,20	з
LaNi ₅ H ₆	20	1,2 · 10 ⁻¹⁰	—	и
LaNi ₅ H ₆	20	2,5 · 10 ⁻¹⁰	—	и
LaNi ₅ H ₆	300	8,8 · 10 ⁻⁹	23,35	и

Таблица 3.2.19 (окончание)

Состав	t, °C	D ₀ (D), м ² /с	E*, кДж/моль	Способ
LaNi ₅ H _{6,2}	-43... 34	-	29,0	з
	-67... 24	-	21,2	з
	-44... 34	-	35,7	з
LaNi _{4,5} Al _{0,5} H _{5,32}	-127... 79	-	15,4	з
	-14... 79	-	29,0	з
	-76... 8	-	14,5	з
	-17... 80	-	34,8	з
	-123... 76	-	16,4	з
LaNi ₄ AlH _{4,33}	34-173	-	40,5	з
	-34... 114	-	15,4	з
	45-172	-	42,5	з
	-76... 13	-	12,5	з
Mg ₂ NiH _{0,3}	-	6,7 · 10 ⁻⁹	27	и
Mg ₂ NiH ₄	-23... 64	1,11 · 10 ⁻¹³	10,22	з
(95Nb - 5Zr)H _{0,91}	0-190	-	21,8	л
(87Nb - 13Zr)H	0-190	-	25,5	л
TiCr _{1,8} H _{2,6}	-	-	26,06	
TiMn _{1,25}	450-554	2,74 · 10 ⁻⁸	42,80	д
TiMn _{1,56}	450-554	2,4 · 10 ⁻⁸	18,20	д
TiMn _{1,8} H ₃	-173... 100	5,9 · 10 ⁻⁸	21,71	и
(83Ti - 17Nb)H ₂	150-250	-	61,5	л
(55Ti - 45Nb)H ₂	150-250	-	95,5	л
(38Ti - 62Nb)H ₂	150-250	-	117	л
(88Ti - 12Mo)H ₂	150-250	-	33,5	л
(61Ti - 39Mo)H ₂	150-250	-	18,8	л
TiNi	20	6,45 · 10 ⁻¹¹	-	ел
Ti ₂ Ni ₂ H ₂	150-250	2 · 10 ⁻⁸	33,29	и
(70Ti - 30V)H ₂	150-250	-	35,6	л
(50Ti - 50V)H ₂	150-250	-	31,4	л
(25Ti - 75V)H ₂	150-250	-	18,8	л
(Ti - 1,03V)H _{1,7}	20	-	46,9	з
(Ti - 2,59V)H _{1,74}	20	-	40,6	з
(Ti - 4,36V)H _{1,63}	20	-	37,7	з
Ti _{0,8} Zr _{0,2} CrMnH ₃	-43... 87	3,1 · 10 ⁻⁸	21,23	и
Zr ₂ NiH ₂	-63... 17	-	15,4±7,7	
Zr ₂ NiH _{4,5}	-63... 17	-	22,2±3,9	
Zr ₂ NiH _{4,5}	-63... 17	-	30,9±4,8	
ZrV ₇	-	7,9 · 10 ⁻⁷	36,3±4	д

* Вычислено по данным длины прыжков протона.

Таблица 3.2.20

Диффузия водорода в гидридах на основе лантана[13]

Состав гидрида	T, K	D ₀ (D), 10 ⁻⁴ м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ	Примечание
β-LaNi _{5,3} H ₆	140–300	1,5 · 10 ⁻⁴	21,2	з	—
β-LaNi ₅ H ₆	248–318	1,5 · 10 ⁻⁵	14,5	и	—
β-LaNi ₅ H _{6,5}	331–375	0,14	40	з	—
β-LaNi ₅ H _{6,2}	230–311	1,6 · 10 ⁻³	28,9	л	—
β-LaNi _{5,03} H _{4,95}	215–301	5,0 · 10 ⁻⁶	16,4	з	—
β-LaNi _{4,6} Al _{0,4} H _{5,4}	230–360	6,1 · 10 ⁻⁴	28,9	з	—
β-LaNi _{4,5} Al _{0,5} H _{5,24}	240–332	3,9 · 10 ⁻⁴	27,0	з	—
β-LaNi _{4,3} Al _{0,7} H _{4,64}	260–370	7,9 · 10 ⁻⁴	38,6	з	—
β-LaNi ₄ AlH _{4,33}	301–446	2,6 · 10 ⁻³	40,5	з	—
β-LaNi _{3,8} Al _{1,2} H _{4,04}	300–507	2,8 · 10 ⁻³	42,5	з	—
LaNi ₄ BH _{1,4}	208–278	—	26	з	—
LaNi ₄ BH _{1,4}	294–333	—	42,5	з	—
LaNi ₂ H _x	278–312	—	40	у	аморфные тонкие пленки
β-LaCo ₅ H _x	293–353	3,2 · 10 ⁻⁸	17	д	химическая диффузия
β-LaCo ₅ H _x	293–353	6,3 · 10 ⁻⁶	45	д	самодиффузия

Таблица 3.2.21

Диффузия водорода в гидридах на основе магния, способ «з» [13]

Состав гидрида	T, K	D ₀ (D), 10 ⁻⁴ м ² /с	E _a , кДж/моль
Mg ₂ NiH ₄	518	8,9 · 10 ⁻⁹	—
MgH ₂	300–600	1,5 · 10 ⁻²⁰	—
Mg ₂ NiH ₄	298–331	1,1 · 10 ⁻⁹	20,3

Табл. 3.2.22

Диффузия водорода в гидридах ванадия, способ «з» [13]

Состав гидрида	T, K	D ₀ (D), 10 ⁻⁴ м ² /с	E _a , кДж/моль
VH _{0,17}	435–620	4,3 · 10 ⁻⁴	8,4
VH _{0,22}	435–620	4,0 · 10 ⁻⁴	8,6
VH _{0,31}	435–620	3,8 · 10 ⁻⁴	8,6
VH _{0,38}	435–620	4,4 · 10 ⁻⁴	10,2
VH _{0,51}	435–620	5,2 · 10 ⁻⁴	11,7
VH _{0,68}	435–620	4,7 · 10 ⁻⁴	12,7
VH _{0,77}	180–420	—	19
V _{0,95} Ni _{0,05} H _{0,73}	200–400	—	18
V _{0,90} Ni _{0,10} H _{0,65}	230–400	—	17

Таблица 3.2.23

Диффузия водорода в гидридах ниобия [13]

Состав гидрида, вид диффузии	T, K	D ₀ (D), 10 ⁻⁴ м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ
NbH _{0,10}	—	3,2 · 10 ⁻⁴	11,1	
NbH _{0,33}	—	4,9 · 10 ⁻⁴	13,7	
NbH _{0,55}	—	10 ⁻³	16,2	з
NbH _{0,70}	—	7,2 · 10 ⁻⁴	16,8	
NbH _{0,89}	—	5,6 · 10 ⁻⁴	15,8	
α-V _{0,1} Nb _{0,9} H _{0,19}	125–270	—	1,4	з
NbH _{0,6} ; самодиффузия	363–516	6,6 · 10 ⁻⁴	15,9	з
NbH _{0,4}	410–570	—	17,4	о
NbH _{0,33}	400–570	—	11,6	и
β-NbH _{0,84}	200–250	—	19,3	к

Таблица 3.2.24

Диффузия в гидридах на основе тантала [13]
(H – водород, D –дейтерий)

Состав гидрида; вид диффузии	Изотоп водорода	T, K	D ₀ (D), 10 ⁻⁴ м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ
β-TaH _{0,10}	H	200–400	–	15,5	3
β-TaH _{0,66}	H	200–400	–	10,9	3
α-TaH _{0,15}	H	420–613	–	10,4	и
α-Ta ₂ H	H	425–573	–	15	и
TaH _{0,12}	H	–	3,1 · 10 ⁻⁴	13,8	3
TaH _{0,17}	H	–	4,6 · 10 ⁻⁴	15,8	3
TaH _{0,34}	H	–	3,5 · 10 ⁻⁴	15,6	3
TaH _{0,38}	H	–	4,1 · 10 ⁻⁴	16,4	3
TaH _{0,52}	H	–	4,3 · 10 ⁻⁴	17,6	3
TaH _{0,74}	H	–	2,6 · 10 ⁻⁴	16,4	3
TaH _{0,77}	H	–	3,3 · 10 ⁻⁴	17,7	3
TaH _{0,52} ; ε-, β-фазы, регулярная диффузия	H	295–319	0,95 · 10 ⁻³	12,6	о
TaH _{0,52} ; ε-, β-фазы, ускоренная диффузия	H	295–319	3,49 · 10 ⁻³	13,6	о
TaH _{0,52} ; α-фаза, регулярная диффузия	H	340–363	2,31 · 10 ⁻³	15	о
TaV ₂ H(D) _x	H, D	10–440	–	–	3

Таблица 3.2.25

Диффузия водорода в гидридах на основе палладия [13]
(H – водород, D –дейтерий)

Состав и структура гидрида; вид диффузии	Изотоп водорода	T, K	D ₀ (D), 10 ⁻⁴ м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ
β-PdH _{0,65}	H	293–473	1,1 · 10 ⁻³	14,1	и
β-PdH _{0,70} ; самодиффузия	H	296–413	9 · 10 ⁻⁴	22	з
α-PdH _x	H	—	4,5 · 10 ⁻³	23,9	м
β-PdH _x , 0,8 < x < 1	H	208–338	1,13 · 10 ⁻²	27,7	п
β-PdD _x , 0,8 < x < 1	D	208–338	1,05 · 10 ⁻²	25,9	п
моноокристаллический β-PdH _{0,67}	H	77–300	—	22,4	р
моноокристаллический β-PdD _{0,67}	D	77–300	—	21,1	р
PdD _{0,6}	D	100–390	—	2,3	з
кристаллический Zr ₂ PdH _{1,68}	H	260–530	—	38,7	з
кристаллический Zr ₂ PdH _{1,84}	H	270–540	—	39,7	з
кристаллический Zr ₂ PdH _{1,94}	H	260–540	—	35,7	з
кристаллический Zr ₂ PdH _{2,90} ; тетрагональная решетка типа MoSi ₂	H	260–540	—	37,4	з
кристаллический Zr ₂ PdH _{2,9} ; тетрагональная решетка типа MoSi ₂	H	440–595	—	92,2	з
аморфный Zr ₂ PdH _{2,88}	H	360–465	—	35,1	з
аморфный Zr ₂ PdH _{2,88}	H	220–360	—	18,5	з
аморфный Zr ₂ PdH _{2,88}	H	140–200	—	8,7	з

Таблица 3.2.26

Диффузия водорода в гидриде лития [13]

Изотоп водорода	T, K	D ₀ (D), 10 ⁻⁴ м ² /с	E _a , кДж/моль	Вид диффузии, способ измерения
H	623–823	0,03	92	ЯМР, спин-решеточная релаксация
D	673–823	6,00 · 10 ⁻³	95	самодиффузия, термогравиметрия, изотопный обмен газ – твердое тело
D	673–823	2,41 · 10 ⁻²	101,7	самодиффузия, термогравиметрия, изотопный обмен газ – твердое тело
H	713–943	10 ⁻⁴	79,5	изотопный обмен между твердыми фазами

Таблица 3.2.27

Параметры диффузии водорода в сплавах Ho_{1-x}Mm_xCo₂ (x = 0; 0,2; 0,4) [14], способ «д»

№ п/п	Сплав	Начальное давление, 10 ² Па	D, м ² /с при температуре 600 °C	D ₀ , м ² /с	E _a , кДж/моль
1	HoCo ₂	190	(4,02 ± 0,02) · 10 ⁻¹⁰	1,0 · 10 ⁻⁷	39,9 ± 1,5
2	Ho _{0,8} Mm _{0,2} Co ₂	140	(3,78 ± 0,04) · 10 ⁻⁹	3,6 · 10 ⁻⁷	33,1 ± 0,4
3	Ho _{0,8} Mm _{0,2} Co ₂	125	(2,17 ± 0,05) · 10 ⁻⁹	3,7 · 10 ⁻⁷	36,6 ± 1,6
4	Ho _{0,8} Mm _{0,2} Co ₂	65	(7,80 ± 0,05) · 10 ⁻¹⁰	91,0 · 10 ⁻⁷	68,3 ± 0,7
5	Ho _{0,6} Mm _{0,4} Co ₂	140	(16,9 ± 0,05) · 10 ⁻⁹	2,1 · 10 ⁻⁷	35,1 ± 0,5
6	Ho _{0,6} Mm _{0,4} Co ₂	95	–	6,5 · 10 ⁻⁷	32,3 ± 0,7

Таблица 3.2.28

Диффузия водорода в гидридах на основе титана [13]

Состав и структура гидрида	T, K	D ₀ (D), 10 ⁻⁴ м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ
TiH _{1,607}	77–473	—	39,3	з
TiH _{1,923}	77–473	—	42,7	з
γ-TiH _x ; 1,3 < x < 1,9	293–773	—	49	з
β-TiH _{0,57}	620–830	7,8 · 10 ⁻⁴	15	з
β-TiH _{0,70}	620–830	6,3 · 10 ⁻⁴	14,2	з
Ti _{0,96} V _{0,04} H _{0,70}	453–625	3,7 · 10 ⁻⁴	11,1	з
Ti _{0,96} V _{0,04} H _{0,54}	526–606	4,5 · 10 ⁻⁴	12	з
Ti _{0,96} V _{0,04} H _{0,39}	666–769	4,9 · 10 ⁻⁴	12,5	з
Ti _{0,92} V _{0,08} H _{0,41}	555–645	6 · 10 ⁻⁴	13,5	з
TiCuH _{0,94} ; тетрагональная	360–560	—	83,9	з
TiCuH _{1,40} ; аморфная	355–415	—	40,5	з
TiCuH _{1,40} ; аморфная	210–355	—	21,2	з
TiCuH _{1,40} ; аморфная	150–210	—	8,6	з
TiCuH _{1,90} ; орторомбическая	280–520	—	38,6	з
TiCuH _{2,63} ; орторомбическая	425–540	—	61,8	з
β-TiFeH _{1,03}	350–413	4,2 · 10 ⁻⁷	31,8	з
β-TiFeH _x ; x ₀ = 1,03; x _{конеч.} = 0,65	633–759	7,2 · 10 ⁻⁴	48,2	и
Fe _{0,8} Ni _{0,2} TiH _{1,24}	100–472	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁷	26,1	к
Ti _{0,35} Nb _{0,65} H _{1,94}	170–500	—	31	з
Ti _{0,8} Zr _{0,2} CrMnH ₃	230–360	3	21,2	и

Таблица 3.2.29

Диффузия в гидридах на основе циркония [13]

Состав и структура гидрида	Изотоп водорода	T, K	D ₀ (D), 10 ⁻⁴ м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ
ZrH _{1,54} , ZrH _{1,99}	H	357–417	6 · 10 ³	52,1	3
ZrH _{1,99}	H	—	—	62,7	3
δ-ZrH _{1,53}	H	306–373	10 ⁷	41,4	3
δ-ZrH _{1,56}	H	319–391	10 ⁷	41,9	3
δ-ZrH _{1,58}	H	334–405	10 ⁷	41,9	3
ε-ZrH _{1,76}	H	334–405	3 · 10 ⁷	48,1	3
ε-ZrH _{1,85}	H	344–421	2 · 10 ⁷	49,8	3
ε-ZrH _{1,92}	H	344–484	10 ⁷	51,5	3
ZrH _{1,75}	H	435–670	—	53,1	3
ZrH _{1,96} ; Zr _{0,67} Rh _{0,33} H _{0,95} ; (Циркалой-2)H _{1,90}	H	550–850	—	77,2 83	3
ZrH _{1,96}	H	400–800	—	80	3
δ-ZrH _{1,60}	H	300–564	—	48,2	3
ε-ZrH _{1,70}	H	300–564	—	48,2	3
ε-ZrH _{1,75}	H	359–566	—	48	3
ε-ZrH _{1,80}	H	361–654	—	45	3
ε-ZrH _{1,85}	H	377–566	—	46,2	3
ε-ZrH _{1,90}	H	368–554	—	43,2	3
ε-ZrH _{1,99}	H	470–566	—	109	3
δ-ZrH _x ; x = 1,588; 1,629; 1,684	H	360–760	—	56,1	3
ZrBe ₂ H _{1,4}	H	272–478	—	24,1	3
кристаллический Zr ₂ PdH _{2,90} ; низкотемпературный механизм	H	260–500	—	37,6	3
кристаллический Zr ₂ PdH _{2,90} ; высокотемпературный механизм	H	434–500	—	92,6	3
аморфный Zr ₂ PdH _{2,90}	H	200–385	—	20,3	3
аморфный Zr ₂ PdH _{2,90}	H	385–500	—	41,5	3
Zr ₂ NiH _{4,8} ; низкотемпературный механизм	H	200–300	—	10,6	т
Zr ₂ NiH _{4,8} ; высокотемпературный механизм	H	370–470	—	36,7	т

Таблица 3.2.29 (окончание)

Состав и структура гидрида	Изотоп водорода	T, K	D ₀ (D), 10 ⁻⁴ м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ
Zr ₂ NiH _{2,0}	H	77–290	—	15,4	3
Zr ₂ NiH _{3,0}	H	77–450	—	22,2	3
Zr ₂ NiH _{4,5}	H	77–450	—	30,9	3
аморфный Zr ₂ NiH _{2,5}	H	200–450	—	13	т
аморфный Zr ₃ RhH _{3,5}	H	476–526	—	44,4	3
ZrCr ₂ H _{0,2}	H	11–440	—	7,8	3
ZrCr ₂ H _{0,5}	H	11–440	—	8,1	3
ZrTi ₂ H _x ; x = 3,7 и 3,9	H	170–450	—	21,2; 15,4	3
ZrV ₂ H _{3,9}	H	—	1,3 · 10 ⁻⁴	17,4	и
δ-ZrV ₂ H ₄	H		—	32,4; 27	3
ZrV ₂ H _{1,1}	H		—	15,4	3
ZrV ₂ H _{2,4}	H		—	21,2	3
ZrV ₂ H _{3,4}	H		—	20,3	3
ZrV ₂ H _{4,0}	H	11–420	—	26,1	3
ZrV ₂ H _{5,0}	H		—	16,4	3
ZrV ₂ H _{1,0} D _{3,0}	H		—	21,2	3
ZrV ₂ H _{3,0} D _{1,0}	H		—	26,1	3
β-ZrV ₂ D ₂	D		—	25,1; 19,3	3
ZrV ₂ D _{1,3}	D		—	21,2	3
ZrV ₂ D _{2,0}	D		—	24,1	3
ZrV ₂ D _{3,1}	D		—	24,1	3
ZrV ₂ D _{3,9}	D	11–420	—	22,2	3
ZrV ₂ D _{4,6}	D		—	12,5	3
ZrV ₂ D _{5,0}	D		—	13,5	3
ZrV ₂ H _{1,0} D _{3,0}	D		—	22,2	3
ZrV ₂ H _{3,0} D _{1,0}	D		—	20,3	3

Таблица 3.2.30

Диффузия в гидридах на основе гафния [13]

Состав гидрида	Изотоп водорода	T, K	E _a , кДж/моль	Способ
HfH _{1,35}	H	625–526	58,6	3
HfH _{1,53}	H	667–573	64	3
HfH _{1,84}	H	673–540	45,2	3
HfH _{1,98}	H	673–607	78,3	3
HfH _x ; 1,58 ≤ x ≤ 1,98	H	250–600	53,1	3
δ-HfV ₂ H ₄	H		28; 21,2	3
HfV ₂ H _x ; 0,5 ≤ x ≤ 4,0	H		21,2	3
HfV ₂ H _{0,5} D _{3,4}	H	11–420	17,4	3
HfV ₂ H _{1,5} D _{2,5}	H		21,2	3
HfV ₂ H _{3,0} D _{1,0}	H		23,2	3
HfV ₂ H _{3,4} D _{0,5}	H		20,3	3
HfV ₂ D _{1,3} ; x = 1,3; 2,1	D		21,2	3
HfV ₂ D _{3,8}	D		16,4	3
HfV ₂ D _{3,9}	D		17,4	3
HfV ₂ H _{0,5} D _{3,4}	D	11–420	17,4	3
HfV ₂ H _{1,5} D _{2,5}	D		17,4	3
HfV ₂ H _{3,0} D _{1,0}	D		19,3	3
HfV ₂ H _{3,4} D _{0,5}	D		17,4	3

Таблица 3.2.31

Диффузия водорода в гидридах на основе урана, тория, кальция, железа и никеля [13]

Состав гидрида	T, K	D ₀ (D), 10 ⁻⁴ м ² /с	E _a , кДж/моль	Способ
UH _{3,0}	496–680	—	80,6	3
UH _{2,8}	496–680	—	64,5	3
UH _{2,5}	496–530	—	52,7	3
ThH ₂	495–595	—	71,2	3
ThH ₂	480–535	—	74,1	3
Th ₄ H ₁₅	440–625	—	33,9	3
CaH _{1,96}	490–860	—	72,8	3
Nd ₂ Fe ₁₄ BH _x ; x ≤ 5	533–657	—	39,2	д
β-NiH _x	—	(1,5–8,0) · 10 ⁻¹¹	—	б

Таблица 3.2.32

Диффузия водорода в аморфных металлических сплавах [1, с. 187–188]

Сплав	Концентрация водорода, % (ат.)	t, °C	D ₀ , м ² /с (τ ₀ , с)	E _a , кДж/моль	Способ
Co ₈₀ B ₂₀ (аморф.)	—	300–420	10 ⁻²	195	
Co ₃₅ Y ₆₅	—	—	2,2 · 10 ⁻¹⁴	54	ж
Co ₅₀ Zr ₅₀	1,4	—	0,69 · 10 ⁻¹⁴	—	
Cu ₆₅ Ti ₃₅ (аморф.)	—	100–300	1,86 · 10 ⁻¹²	14,5	е
Cu ₆₀ Ti ₄₀ (аморф.)	—	100–300	2,13 · 10 ⁻¹²	20,3	е
Cu ₅₀ Ti ₅₀ (аморф.)	—	100–300	2,83 · 10 ⁻¹²	17,4	е
Cu ₄₅ Ti ₅₅ (аморф.)	—	100–300	4,57 · 10 ⁻¹²	23,2	е
Cu ₃₅ Ti ₆₅ (аморф.)	—	100–300	1,21 · 10 ⁻¹²	13,5	е
Cu ₆₅ Ti ₃₅ (кр.)	—	100–300	7,73 · 10 ⁻⁸	91,0	е
Cu ₆₀ Ti ₄₀ (кр.)	—	100–300	2,44 · 10 ⁻⁵	127	е
Cu ₅₀ Ti ₅₀ (кр.)	—	100–300	6,12 · 10 ⁻⁶	120	е
Cu ₄₅ Ti ₅₅ (кр.)	—	100–300	4,45 · 10 ⁻⁷	104	е
Cu ₃₅ Ti ₆₅ (кр.)	—	100–300	1,33 · 10 ⁻⁴	89	е
Cu ₅₆ Zr ₄₄	—		D = 5,3 · 10 ⁻¹⁹	—	
Fe _{80+x} B _{20-x}	x = 0,4–6	220–400	2 · 10 ⁻⁴	180	
Fe ₈₄ C ₈ B ₈	—	250	D = 1,8 · 10 ⁻²¹	—	
	—	390	D = 4,1 · 10 ⁻¹⁷	—	
Fe ₈₄ C ₁₀ B ₆	—	207	D = 2,3 · 10 ⁻²²	—	
	—	340	D = 5,3 · 10 ⁻¹⁸	—	
Fe _{40+x} Ni _{40+x} Fe ₃₂ Ni ₃₆ Cr ₁₄	x = 0,1; 2	300–400	10 ³	260	
	—	300–380	24	250	
Fe ₈₅ P ₁₅	—	300–330	6,6 · 10 ⁻³	182	
Fe ₈₄ P ₁₀ C ₆	—	360–440	2,4	255	
Nb ₇₅ Ge ₂₅	1	—	3 · 10 ⁻¹⁴	53,1	ж
Nb ₄₀ Ni ₆₀	—	—	3 · 10 ⁻¹⁴	45,4	ж
Nb ₆₄ Zr ₃₆	5–20	—	10 ⁻⁶	33,8–40,5	ж
Nb _{33,5} Zr _{63,5}	—	362	D = 4 · 10 ⁻¹⁸		
Ni ₂₄ Zr ₇₆	—	—	(1÷100) · 10 ⁻¹⁴	28–43,4	ж
Pd ₈₂ Si ₁₈	0,3–1,8	—	(0,3÷1,5) · 10 ⁻¹⁴	30,9–43,4	ж
Pd ₈₂ Si ₁₈	0,8	—	1,2 · 10 ⁻⁵	35,7	ж
Pd ₈₀ Si ₂₀	0,4	—	—	38,6	ж

Таблица 3.2.32 (окончание)

Сплав	Концентрация водорода, % (ат.)	t, °C	D ₀ , м ² /с (τ ₀ , с)	E _a , кДж/моль	Способ
Pd ₈₀ Si ₂₀	1,8	—	1,6 · 10 ⁻⁶	29,9	ж
	3	—	3 · 10 ⁻⁷	24,1	ж
Pd ₈₀ Si ₂₀	—	-65... 11	3 · 10 ⁻⁷	24,9	—
Pd ₈₀ Si ₂₀	P*		1,97 · 10 ⁻⁴	14,2	д
	D*		1,06 · 10 ⁻⁴	11,2	—
Pd ₇₇ Cu ₆ Si _{16,5}	3,2 · 10 ⁻³		1,4 · 10 ⁻⁴	48	e1
	6,4 · 10 ⁻³		2,2 · 10 ⁻⁵	42,5	—
	1,28 · 10 ⁻²		4,4 · 10 ⁻⁶	37,9	—
	1,02 · 10 ⁻¹		2 · 10 ⁻⁶	34,7	—
	2,05 · 10 ⁻¹		1 · 10 ⁻⁶	32,6	e1
Pd ₈₀ Si ₂₀	—	—	1,1 · 10 ⁻⁷	22,1	e1
	—	—	1,9 · 10 ⁻⁵	16,0	e1
TiCuH _{1,4} (α)	—	84–290	—	43,4	ж
	—	-65... 84	—	17,9	ж

* Изотопы водорода.

Таблица 3.2.33

Коэффициенты диффузии водорода при комнатной температуре в сплавах для электродов Ni/MH аккумуляторов [15, 16, 17, 18], способ «л»

Сплав	Уровень зарядки аккумулятора, %	D, м ² /с
La _{1,5} Nd _{0,5} MgNi ₉	2,5	2 · 10 ⁻¹⁶
La _{1,5} Nd _{0,5} MgNi ₉	5	8 · 10 ⁻¹⁶
La _{1,5} Nd _{0,5} MgNi ₉	8	2 · 10 ⁻¹⁵
La _{1,5} Nd _{0,5} MgNi ₉	12	3 · 10 ⁻¹⁵
La _{1,5} Nd _{0,5} MgNi ₉	15	3 · 10 ⁻¹⁵
La _{1,5} Nd _{0,5} MgNi ₉	22	1,5 · 10 ⁻¹⁵
La _{1,5} Nd _{0,5} MgNi ₉	38	2 · 10 ⁻¹⁶
La _{1,5} Nd _{0,5} MgNi ₉	73	5 · 10 ⁻¹⁷
LaNi _{4,25} Al _{0,75}	8	2,5 · 10 ⁻¹⁵
LaNi _{4,25} Al _{0,75}	17	3 · 10 ⁻¹⁵
LaNi _{4,25} Al _{0,75}	69	3,5 · 10 ⁻¹⁵
LaNi _{4,25} Al _{0,75}	100	3 · 10 ⁻¹⁵
MINi _{3,65} Co _{0,75} Mn _{0,4} Al _{0,2}	20	10 ⁻¹²
MINi _{3,65} Co _{0,75} Mn _{0,4} Al _{0,2}	40	4 · 10 ⁻¹³
MINi _{3,65} Co _{0,75} Mn _{0,4} Al _{0,2}	60	2,5 · 10 ⁻¹³
MINi _{3,65} Co _{0,75} Mn _{0,4} Al _{0,2}	80	2 · 10 ⁻¹³
MINi _{3,65} Co _{0,75} Mn _{0,4} Al _{0,2}	100	10 ⁻¹³
LaMm-Ni _{4,1} Al _{0,3} Mn _{0,4} Co _{0,45}	11	7 · 10 ⁻¹³
LaMm-Ni _{4,1} Al _{0,3} Mn _{0,4} Co _{0,45}	18	6 · 10 ⁻¹³
LaMm-Ni _{4,1} Al _{0,3} Mn _{0,4} Co _{0,45}	25	5 · 10 ⁻¹³
LaMm-Ni _{4,1} Al _{0,3} Mn _{0,4} Co _{0,45}	42	5 · 10 ⁻¹³
LaMm-Ni _{4,1} Al _{0,3} Mn _{0,4} Co _{0,45}	54	4 · 10 ⁻¹³
LaMm-Ni _{4,1} Al _{0,3} Mn _{0,4} Co _{0,45}	100	3 · 10 ⁻¹³

Литература

1. Гидридные системы : Справ. изд. / Б.А. Колачев, А.А. Ильин, В.А. Лавренко, Ю.В. Левинский. М. : Металлургия, 1992. 352 с.
2. Фоминых Е.А., Токовой О.К., Воробьев Н.И. и др. / Изв. Челябинского науч. центра УрО РАН. 2007. Вып. 4 (38). С. 29–34.
3. Nakashima M., Saeki M., Aratono Y., Tachikawa E. // J. Nucl. Mater. 1983. Vol 116, № 2–3. P. 141–146.4
4. Клюкин К.А. Фазовые превращения и подвижность водорода в гидридах на основе магния по данным методов компьютерного моделирования : Автoref. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. : СПб, 2015. 16 с.
5. Востряков А.А., Пастухов Э.А., Сидоров Н.И., Ченцов В.П. // Расплавы. 2012, № 2. С. 3–7.
6. Федоров В.В. Ускорение диффузионных процессов в системе металл – водород и его использование в термической обработке конструкционных материалов : Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 1992. 36 с.
7. Powell G. L., Condon J. B. // Anal. Chem. 1973. Vol. 45, № 14. P. 2349–2354.
8. Константы взаимодействия металлов с газами : Справ. изд. / Я.Д. Коган, Б.А. Колачев, Ю.В. Левинский и др. М. : Металлургия, 1987. 368 с.
9. Eichenauer W., Liebscher D. // Z. Naturforsch. 1962. 17a. P. 355. Цит. по: Verbitsky V.N., Mitrokhin S.V. // Hydrogen metal systems II / Ed. by F.A. Lewis, A. Aladjem. Solid State Phenomena. 2000. Vol. 73–75. Chap. 7. P. 503–517.
0. Nishimura C., Komaki M., Amano M. // Hydrogen effects in materials / Ed. by A.W. Thompson, N.R. Moody. The Minerals, Metals & Materials Society, 1996. P. 223–232.
11. Puls M.P. The effect of hydrogen and hydrides on the integrity of zirconium alloy components: delayed hydride cracking. London : Springer-Verlag, 2012. 451 p.
12. Orimo S., Kimmerle F., Majer G. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. 094307. Цит. по: Андриевский Р.А. // Успехи химии. 2011. Т. 80, № 9. С. 890–904.
13. Matzke Hj., Rondinella V.V. Diffusion in hydrides // Diffusion in Non-Metallic Solids. Part 1 / Ed. by D.L. Beke. Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter. Vol. 33B1. Berlin; Heidelberg : Springer, 1999. Chap. 5.3. P. 44–61.
14. Srinivas G., Sankaranarayanan V., Ramaprabhu S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32, № 14. P. 2965–2970.
15. Volodin A.A., Denys R.V., Tsirlina G.A. et al. // J. Alloys Compounds. 2015. Vol. 645, Suppl. 1. P. S288–S291.
16. Zheng G., Popov B.N., White R.E. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. № 8. P. 2695–2698. ; Cui N., Luo J.L. // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. Vol. 24. P. 37–42. Цит. по: [15].
17. Yuan X., XuN. // J. Appl. Electrochem. 2001. Vol. 31. P. 1033–1039. Цит. по: [15].
18. Rogulski Z., Dlubak J., Karwowska M. et al. // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 7517–7523. Цит. по: [15].

ГЛАВА 4

ВОДОРОДНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

4.1. Водородное охрупчивание как метод диспергирования металлов и сплавов

Водород снижает пластичность всех металлов без исключения [1]. Насыщение этим газом приводит пластичные металлы и сплавы в хрупкое состояние. При растворении водорода и образовании гидридов в подавляющем большинстве случаев удельный объем металлической матрицы увеличивается, а плотность уменьшается (таблица 4.1.1) [2]. Появление и рост новой фазы, отличающейся по объему от исходной, приводит к возникновению напряжений, образованию микро-, а затем и макротрешин, вызывающих разрушение материала.

Таблица 4.1.1
Плотность металлов и их гидридов, изменение объема
при образовании гидридов [2]

Гидрид	Плотность, см ³ /г		Объемный эффект ($\Delta V/V$), %	Гидрид	Плотность, см ³ /г		Объемный эффект ($\Delta V/V$), %
	металл	гидрид			металл	гидрид	
ZrH ₂	6,53	5,63	18,5	LaH ₂	6,16	5,16	20
TiH ₂	4,5	3,78	23,5	LaNi ₅ H ₆	7,8	6,2	27,5
HfH ₂	13,25	11,37	7,5	FeTiH ₂	6,53	5,64	17,5
VH	6,09	5,3	16,5	UH ₃	19,04	11,12	72
NbH	8,63	6,6	31	ThH ₂	11,72	9,5	24
TaH	16,62	15,25	24	LiH	0,536	0,775	62
YH ₂	4,47	4,29	7	MgH ₂	1,737	1,42	31

В образцах ниобия, нагретых до 1020 К с выдержкой в течение 0,5–1 ч и охлажденных до температуры гидрирования (T_g), концентрические трещины появляются через 2–20 мин после достижения T_g либо уже в процессе охлаждения [3]. Радиальные трещины образуются позже концентрических и развиваются медленнее. Характер разрушения зависит от толщины образцов и размера зерна. Ниобий с зернами ≥ 2 мм разрушался гораздо интенсивнее, чем мелкокристаллический (≤ 30 мкм). С увеличением размера зерна возрастает и скорость сорбции водорода. Профили водорода при $T_g = 570$ К, рассчитанные численными методами в приближении бесконечной пластины толщиной 3 мм с учетом зависимости коэффициента диффузии от концентрации, показаны на рис. 4.1.1.

Иная картина наблюдается при разрушении ванадия [4]: оно происходит не концентрическими слоями, а по границам зерен, при этом на поверхности крупных кристаллов видна сетка из параллельных полос, состоящих из гидридной фазы. Особый характер разрушения ванадия объ-

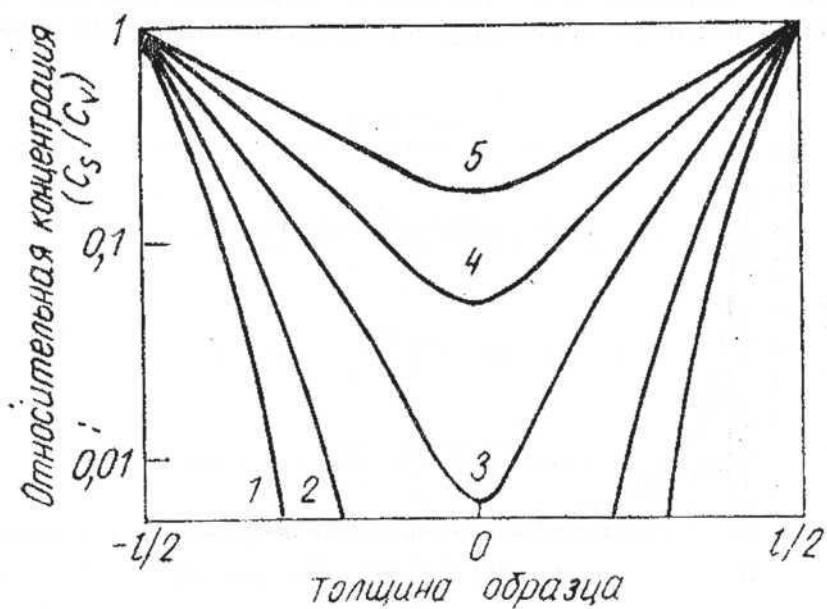


Рис. 4.1.1. Расчетные концентрационные профили водорода в ниобии. Температура гидрирования – 570 К, время процесса, с: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 25, 4 – 50, 5 – 100. C_s/Cv – отношение поверхностной концентрации водорода к объемной, l – толщина пластины

ясняется меньшим изменением объема при его гидрировании – 16,5 % (см. таблицу 4.1.1) по сравнению с ниобием (31 %) и tantalом (24 %).

При многократном повторении циклов сорбции–десорбции водорода исходный материал превращается в мелкий порошок. Таким способом проводили гидридное диспергирование интерметаллидов (LaNi_5 ; $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{4,0}\text{Cu}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}$; SmCo_5 ; $\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$; TiFe ; $\text{Ti}_{0,96}\text{Fe}_{0,94}\text{V}_{0,1}$) и гидрида ванадия при температурах 20–50 °C [5]. Гранулометрический состав получаемого порошка зависит прежде всего от количества циклов гидрирования–дегидрирования. В интерметаллиде LaNi_5 после 30 циклов величина более половины крупинок не превышает 15 мкм, а после 100 циклов средний размер его частиц составляет 3 мкм. Пример гистограммы, построенной для LaNi_5 после проведения 100 циклов сорбции–десорбции, представлен на рис. 4.1.2, сравнение расчетных и экспериментальных данных для зависимости среднего размера частиц $\text{VH}_{0,8}$ от количества циклов – на рис. 4.1.3.

На практике насыщенные водородом порошки измельчают до требуемого гранулометрического состава механическим путем, используя стандартное оборудование (дробилки, мельницы и т. п.), а затем нагревают порошок до температур разложения гидрида, обеспечивая удаление выделяющего газа за счет вакуумирования или поглощения соответ-

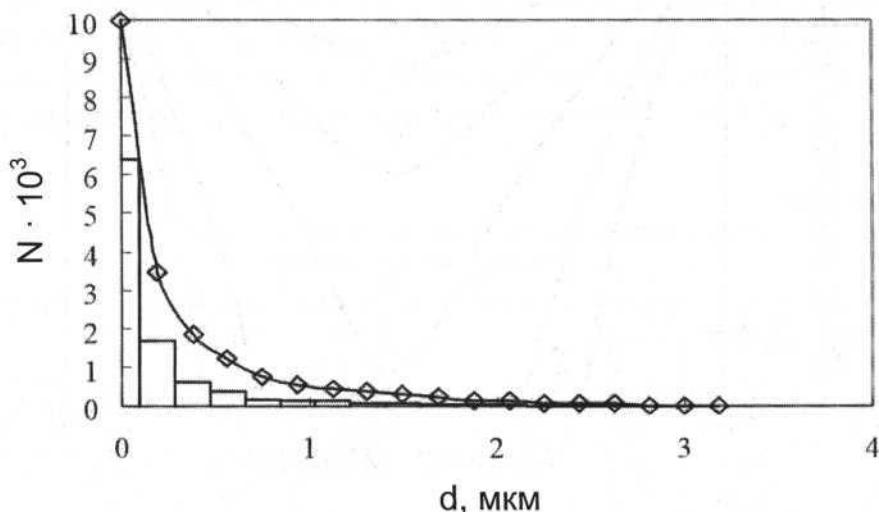


Рис. 4.1.2. Гистограмма «средний размер частиц – объем фракции» для пробы порошка LaNi_5 после 100 циклов сорбции–десорбции водорода [5]

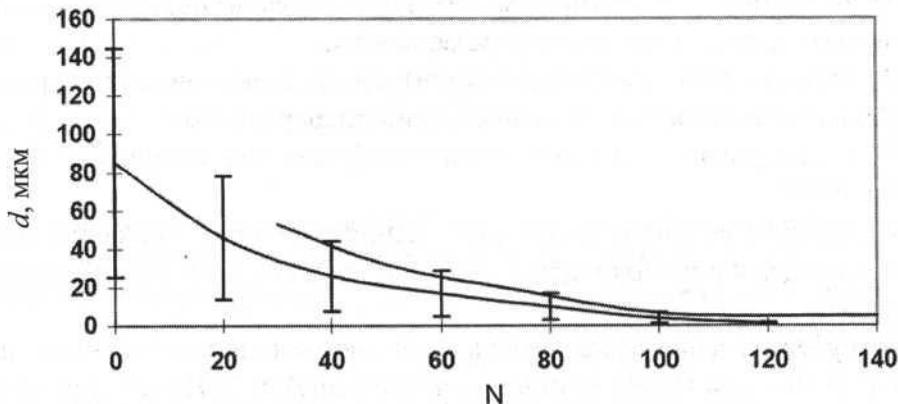


Рис. 4.1.3. Зависимость среднего диаметра частиц $VH_{0,8}$ (d) от количества циклов сорбции–десорбции водорода (N) [5]

ствующими сорбентами, которые будут рассмотрены ниже. В результате получают порошки металлов и интерметаллидов с заданными размерами, применяющиеся во многих областях современной техники. На этом принципе базируется гидридный способ получения порошков (ГСПП), который, как правило, включает (рис. 4.1.4):



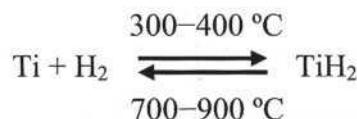
Рис. 4.1.4. Принципиальная схема ГСПП

- 1) активацию компактного материала нагреванием и гидрирование его путем охлаждения в атмосфере водорода;
- 2) механическое дробление и (или) измельчение синтезированного гидрида для достижения нужной степени дисперсности;
- 3) классификацию (рассев, сепарацию) порошка гидрида по фракциям;
- 4) дегидрирование с целью разложения гидрида и снижения остаточного содержания водорода в порошке до требуемых потребителями значений.

За рубежом чаще всего встречаются две разновидности этого процесса: 1) HD, или HDH (hydrating – dehydrating), и 2) HDDR (hydrating, dehydrating, disproportionation, and recombination). Другие модификации ГСПП чаще всего представляют собой варианты этих двух.

4.2. Применение ГСПП для получения порошков титана и циркония

В производстве титана, циркония и других тугоплавких металлов ГСПП стали использовать в 1930-х – 1950-х годах прошлого века [6, 7]. Гидрирование–дегидрирование титана осуществляется по реакции [8]:



Вообще говоря, гидрид титана – соединение нестехиометрическое, состав которого описывается интегральной формулой TiH_x , где $x = \text{H}/\text{Me}$. При гидрировании исходный титан в виде кусков или стружки насыщают водородом до концентраций, соответствующих нестехиометрическим гидридам состава от $\text{TiH}_{1,8}$ до $\text{TiH}_{1,9-1,96}$ ($V_H = 410\text{--}440 \text{ см}^3/\text{г}$, $c_H = 3,66\text{--}3,92 \%$), а затем измельчают до требуемой степени дисперсности. Водород из порошка удаляют термическим разложением гидрида в вакууме при температуре 700–900 °С. В процессе дегидрирования частицы спекаются, и при необходимости спёк разрушают механическим измельчением.

Теоретические и практические аспекты промышленного применения ГСПП для получения порошков титана и его сплавов подробно описаны в монографии [9]. Исходный материал (гидридно-кальциевые порошки,

отходы магниетермической губки или электролитический титан) нагревают в водороде до 550 °С в течение 1 ч и затем охлаждают, не прекращая подачу газа. Содержание водорода в гидриде зависит от режима охлаждения до комнатной температуры и от давления водорода (таблица 4.2.1).

Таблица 4.2.1
Влияние режима охлаждения с 550 °С до комнатной температуры и величины разрежения в реакторе на содержание водорода в гидриде

Технологические параметры процесса		Массовая доля водорода в гидриде титана, %		
		магниетермического	гидридно-кальциевого	электролитического
Режим охлаждения	В печи	3,47	3,53	3,56
	В холодильнике	3,68	3,66	3,69
	На воздухе	3,75	3,76	3,77
Величина разрежения, мм рт. ст.	630–650	3,75	3,76	3,77
	450–500	3,82	3,82	3,80
	200–210	3,89	3,89	3,91

При исследовании влияния параметров гидрирования на содержание водорода была показана целесообразность повышения давления в реакторе выше атмосферного. Поскольку при избыточном давлении и температурах выше 650–700 °С возникают конструктивные трудности (в частности, связанные с выбором материала реторты), было предложено ограничить температуру гидрирования величиной 650 °С.

Технологическая схема установки представлена на рис. 4.2.1, а конструкция аппарата для гидрирования изображена на рис. 4.2.2.

Режимы дегидрирования зависят в общем случае от состояния поверхности частиц и скорости удаления выделяющегося водорода. Процесс термического разложения гидрида титана начинается при температуре 300–400 °С. На первой стадии дегидрирования, когда содержание водорода в титане велико, скорость десорбции весьма значительна и процесс контролируется глубиной разрежения в аппарате. При выборе технологических параметров учитывают возможность пылеуноса – выноса из аппарата мелких частиц порошка титана выделяющимся водородом или инертным газом с последующим отложением их в вакуумной

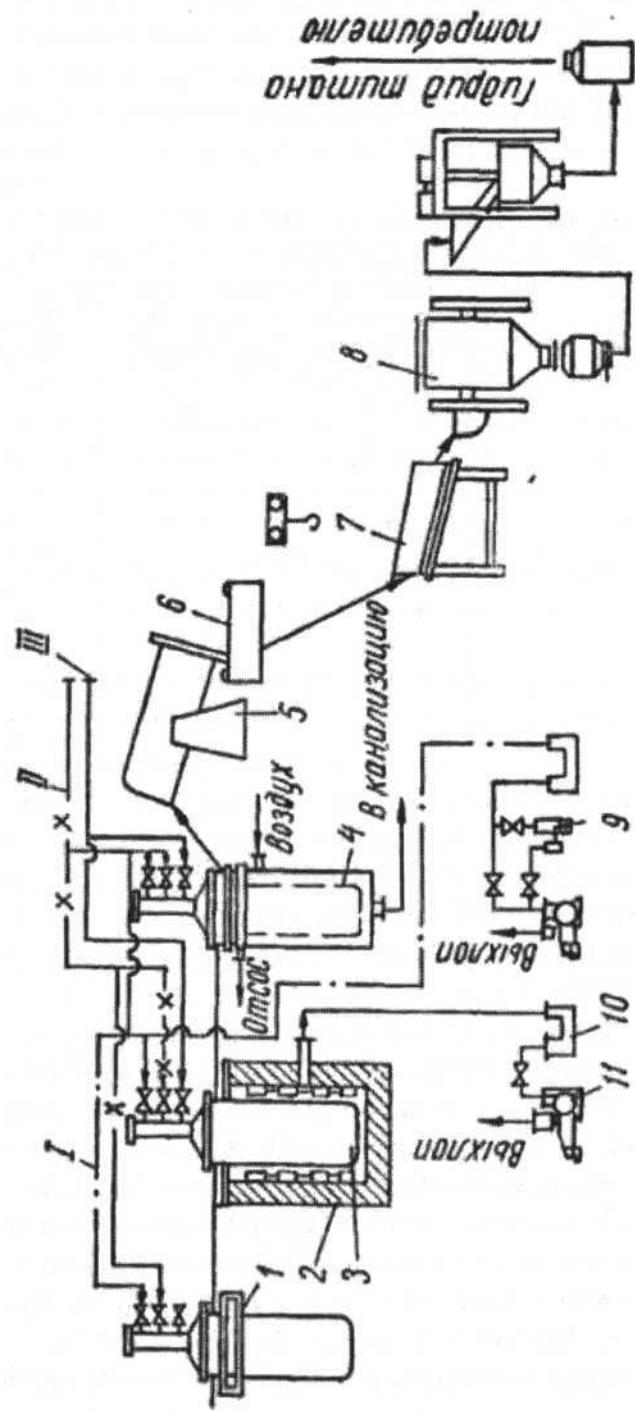


Рис. 4.2.1. Технологическая схема установки гидрирования [9, с. 53; 10, с. 30]: 1 – стенд монтажа аппаратов; 2 – вакуумная электропечь; 3 – аппарат гидрирования; 4 – аппарат охлаждения реторты; 5 – кантователь реторты; 6 – противень для гидрида; 7 – вибросито; 8 – шаровая мельница типа 151 М; 9 – ловушка вакуумной системы; 10 – диффузионный вакуумный насос Н-2Т; 11 – вакуумный насос ВН-461М; I – вакуумная линия; II – линия подачи водорода; III – линия подачи аргона

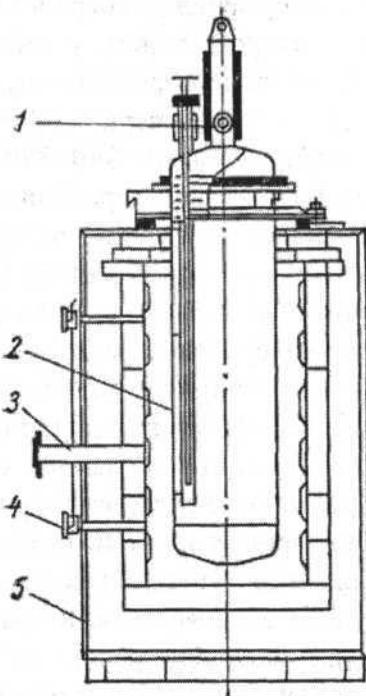


Рис. 4.2.2. Схема аппарата гидрирования и вакуумной шахтной электропечи [9, с. 54; 10, с. 30]: 1 – подвод водорода; 2 – реторта гидрирования; 3 – патрубок для создания контрвакуума или подачи охлаждающего воздуха; 4 – термопара; 5 – корпус печи

системе. Во избежание не только вызываемых этим явлением прямых потерь металла, но и угрозы возникновения пожара или взрыва, скорость потока газов не должна превышать скорости отрыва отдельных частиц от общей массы порошка [9].

Основное количество водорода извлекают из гидрида при температурах 520–600 °С, что исключает активную самодиффузию металла и спекание его частиц. Для технического титана температура начала дегидрирования составляет 400–450 °С. Когда количество выделяющегося водорода резко снижается, температуру ступенчато повышают до 750–850 °С. Чтобы избежать спекания на этой высокотемпературной стадии, ее продолжительность сокращают за счет глубокого вакуумирования [9].

Предлагаемый авторами [10] оптимальный режим: температура – 780–800 °С; время – 1–2 ч; давление в реакторе – 0,133 Па. В этом случае остаточное содержание водорода в материале составляет 0,05–0,08 %.

В 2004 году с целью повышения дисперсности порошка, снижения остаточного содержания водорода в нем, уменьшения пожаровзрывоопасности процесса на этапе дегидрирования и увеличения выхода годного продукта было предложено, во-первых, снизить степень насыщения титана на стадии гидрирования до $340\text{--}370 \text{ см}^3/\text{г}$ ($\text{TiH}_{1,5}\text{--}\text{TiH}_{1,6}$), а во-вторых, проводить операцию дегидрирования в две стадии с промежуточным измельчением образовавшегося спёка [11].

Однако этот способ не гарантирует стабильности характеристик получаемого порошка титана, поскольку при гидрировании происходит неполное насыщение водородом – до концентраций $340\text{--}370 \text{ см}^3/\text{г}$ ($\text{TiH}_{1,5}\text{--}\text{TiH}_{1,6}$). При этом возможно получение гидрида с неравномерным распределением водорода по объему насыщаемого исходного материала. В связи с присутствием в синтезированном гидриде титана кусков исходного материала с различным содержанием водорода провести качественное измельчение гидрида титана до требуемой дисперсности не представляется возможным. Снижается выход порошка с размером частиц менее 40 мкм , и удельная поверхность продукта не соответствует требованиям. Поэтому в 2007 году появилось техническое решение, предусматривающее дополнительные усовершенствования [12]:

- термическую активацию исходного титана перед гидрированием при температуре от 400 до $650 \text{ }^\circ\text{C}$;
- гидрирование этого металла до максимального содержания водорода на 1 г титана;
- измельчение полученного гидрида титана до достижения удельной поверхности, по мёньшей мере вдвое большей, чем у получаемого порошка титана;
- термическое разложение гидрида титана в две или более стадий;
- дополнительное измельчение образовавшегося спёка при остаточном содержании водорода $100\text{--}380 \text{ см}^3/\text{г}$;
- термическое разложение при температуре от 400 до $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Тремя годами позже эти же авторы предложили способ получения порошка нестехиометрического гидрида титана с заданными значениями содержания водорода и значением удельной поверхности [13]. Исходный металл насыщали водородом, полученный гидрид измельчали и подвергали частичному термическому разложению. Перед гидрированием проводили вакуумный термический отжиг исходного титана при температуре от 400 до $650 \text{ }^\circ\text{C}$, а гидрирование осуществляли до содержания водорода $436\text{--}445 \text{ см}^3$ на 1 г гидрида титана. Измельчение гидрида

проводили до достижения удельной поверхности, превышающей заданную для получаемого порошка величину по меньшей мере в 1,5 раза. Термическое разложение порошка гидрида титана проводили при температуре от 400 до 700 °C, а выделяющийся водород отводили из реторты в калиброванную емкость со скоростью от $1,2 \cdot 10^{-3}$ до $3,5 \cdot 10^{-3}$ л/мин в расчете на 1 г гидрида. Процесс разложения завершали после удаления из реторты такого объема H_2 , чтобы оставшийся водород образовывал нестехиометрический гидрид титана заданного атомного соотношения. Таким способом были получены порошки нестехиометрических гидридов титана с заранее заданными характеристиками – содержанием водорода и удельной поверхностью (по БЭТ) в широких интервалах этих величин: 116–401 см³/г ($TiH_{0,5} - TiH_{1,78}$) и 1,0–3,5 м²/г, соответственно.

Порошки титана и его сплавов, полученные с помощью ГСПП (HDH), используются в различных областях современной техники, в том числе в качестве материалов для такого актуального направления, как аддитивные технологии. В настоящее время существуют решения по применению этих несферических порошков при изготовлении деталей на 3D-принтерах, ведутся исследования по сфероидизации частиц [14].

Так, в 2016 году опубликовано несколько работ, посвященных новому способу получения сферических порошков титана и его сплавов для аддитивных технологий, который разрабатывается в АО «Гиредмет» совместно с ИМЕТ РАН. Этот метод подразумевает плазменную сфероидизацию полигональных частиц порошков, полученных гидридным способом и имеющих заданный гранулометрический состав [15, 16, 17]. Оптимизация режимов гидрирования и дегидрирования и применение классифицирующего оборудования позволили сократить до минимума массовую долю мелкой фракции (частиц с размерами менее 10 мкм), снижающей качество конечного продукта. Чтобы исключить переизмельчение гидрида, исходный материал насыщают водородом до концентраций, не превышающих 3,4–3,5 % (мас.). После дегидрирования и классификации доля частиц размером менее 10 мкм составляет не более 0,5 % [18]. Затем полигональный порошок подвергают плазменной сфероидизации в потоке термической плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне. Таким способом могут быть получены сферические порошки титана, сплавов ВТ6 и Zr–10 % Ti (мас.) фракций 40–70 мкм и менее 40 мкм, счетная степень сфероидизации которых достигает 96 %. Средний коэффициент округлости частиц составляет 1,01 [15]. Технологическая схема метода представлена на рис. 4.2.3 [19].

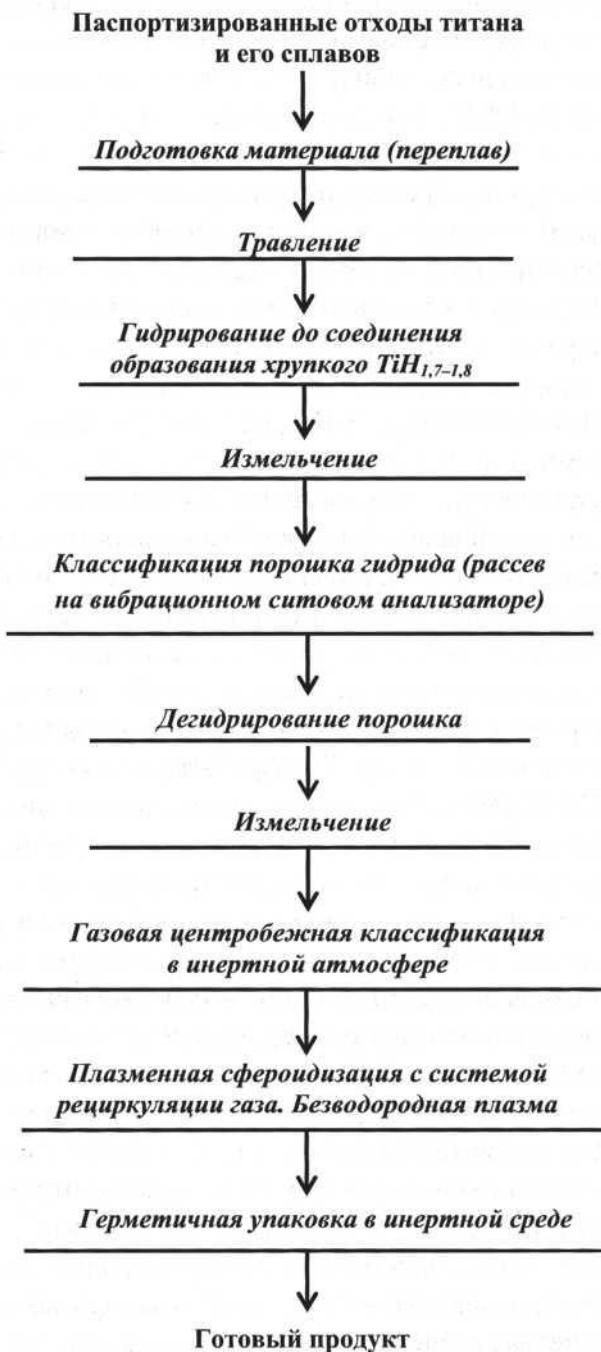


Рис. 4.2.3. Технологическая схема получения сферических порошков титана и его сплавов [19]

Гидрид циркония получают так же, как TiH_x . Компактный цирконий при нагреве быстро взаимодействует с водородом. Его куски размером 13–500 мм гидрируют при температуре 800 °C в течение 20 ч. Если в качестве исходного материала используется губка, то на начальной стадии процесса водород разбавляют аргоном или гелием, поскольку из-за большой поверхности губки взаимодействие может быть очень бурным [20].

За счет своей хрупкости ZrH_x легко поддается измельчению, которое проводят в мельнице. Дегидрирование порошка осуществляют нагреванием в вакууме при температурах ≥ 800 °C. Усовершенствованный способ отгонки водорода подробно описан в работе [21]. В цилиндрический контейнер высотой 60 мм, диаметром 9,1 мм и с толщиной стенки 0,7 мм засыпали порошок гидрида циркония состава $ZrH_{1,68}$ с размером частиц 50–100 мкм. Контейнер помещали в камеру вакуумной печи, вакуумировали до давления 10^{-2} мм рт. ст. и нагревали до 900 °C со скоростью 5 °C/мин. По достижении температуры 900 °C давление в камере возрастало за счет выделения водорода из гидрида до 0,22 мм рт. ст. и поддерживалось на этом уровне в течение 60 мин путем дросселирования вакуумной системы. Затем камеру откачивали до 10^{-2} мм рт. ст. и заканчивали процесс выдержкой контейнера при этом давлении и температуре 900 °C в течение 1 ч. Содержание водорода после отгонки его таким способом составило 0,007 % (мас.), суммарное время проведения процесса – 5 ч.

Для некоторых целей, например для брикетирования и спекания, лучше подходит порошок гидрида. Поэтому зачастую операции дегидрирования и спекания совмещают [20].

Получение и использование порошков титана и особенно циркония связано с повышенной опасностью ввиду их высокой пирофорности. Работая с ними, необходимо соблюдать не только общие правила промышленной безопасности для опасных производственных объектов, в частности для металлургических предприятий, и весь комплекс мер, необходимых для безаварийной работы с водородом, но и специфические требования к обеспечению пожаровзрывобезопасности при производстве губчатого титана и титановых порошков, а также циркония, гафния и их соединений¹.

¹Соответствующие нормативные документы можно найти на сайте Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзора). URL: <http://www.gosnadzor.ru> (Прим. авт.).

4.3. Использование гидридных технологий в получении порошков для изготовления постоянных магнитов

Методы порошковой металлургии давно применяются в производстве постоянных магнитов. В конце XX века развитие технологий сделало возможным создание «новых технических решений, в частности, использование метода закалки из жидкого состояния, водородное диспергирование, применение способов интенсивной пластической деформации» [22].

Так, для получения порошков на базе ИМС Nd–Fe–B применяется уже упоминавшийся HDDR-процесс, технологический цикл которого состоит из четырех стадий [23, 24, 25]:

H – гидрирование (насыщение водородом фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и обогащенных неодимом границ зерен);

D – диспропорционирование фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на NdH_{2+x} , Fe_2B и железо;

D – десорбция водорода из гидрида;

R – рекомбинация с образованием первоначальной фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Механизм процесса поясняют диаграмма, представленная на рис. 4.3.1, и схема, изложенная на рис. 4.3.2.

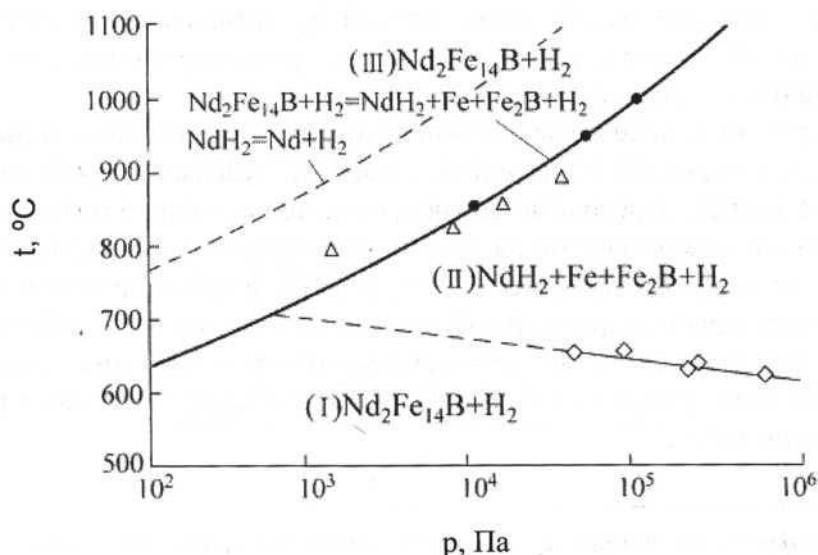


Рис. 4.3.1. P–T-диаграмма для сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [26, 27]

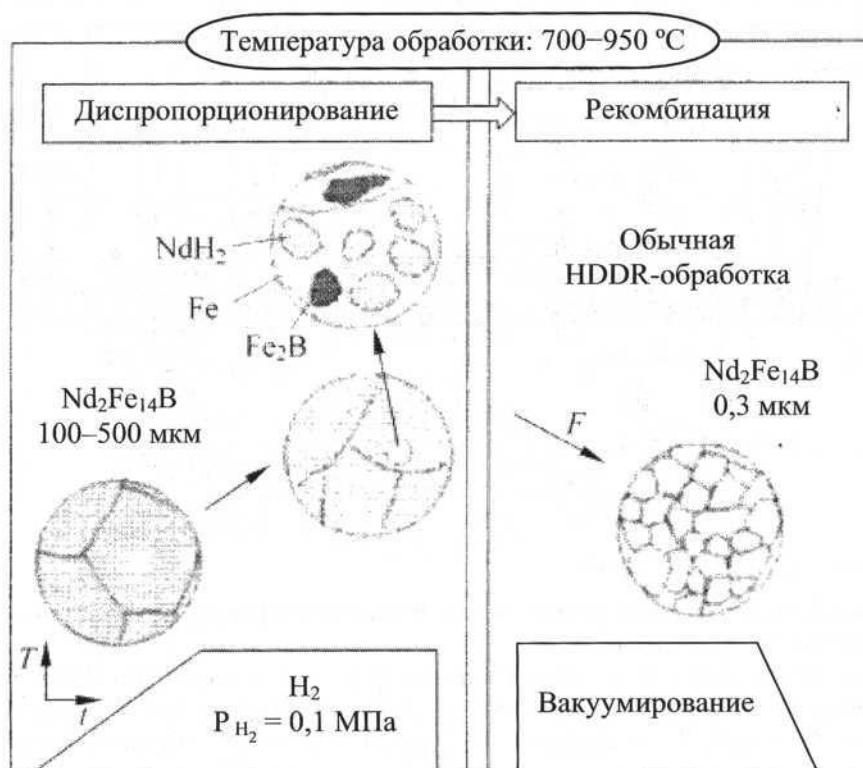


Рис. 4.3.2. Схема процесса HDDR [25, 27]

Высокопроизводительная HDDR-установка для производства анизотропного порошка Nd-Fe-B производительностью 12 кг за смену была создана авторами работы [24]. Она обеспечивает равномерность температуры вдоль рабочей зоны камеры (длиной 800 мм при диаметре реактора 160 мм) с точностью $\pm 0,5$ °C. Установка представляет собой печь сопротивления с вакуумной камерой, функционально разделенной на три зоны (рис. 4.3.3) – независимые вакуумные камеры шлюзового типа, в которые введены питатели технологических газов (аргона и водорода), присоединенные к газовым магистралям, и патрубки вакуумной системы откачки, состоящей из высокопроизводительного роторного и форвакуумного насосов. Кроме того, установка снабжена двухсторонними загрузочными шлюзами. Такая конструкция позволяет проводить HDDR-процессы, не отключая термической камеры на время остывания

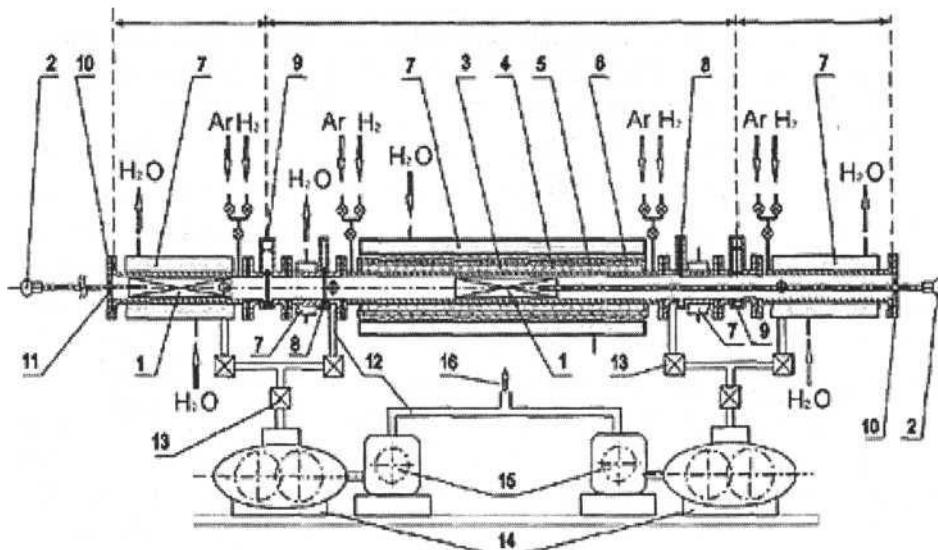


Рис. 4.3.3. Промышленная установка для производства анизотропного порошка Nd-Fe-B по HDDR-технологии

1 – лодочка с материалом, 2 – шток-манипулятор (ручка), 3 – основная рабочая камера (реактор), 4 – нагревательный элемент, 5 – огнеупорная футеровка, 6 – теплоизоляционная футеровка, 7 – холодильник, 8 – экран-отражатель, 9 – вакуумный затвор, 10 – крышка загрузочной камеры, 11 – вакуумное уплотнение, 12 – вакуумный трубопровод, 13 – электроклапан, 14 – вакуумный насос роторного типа, 15 – форвакуумный насос, 16 – форвыхлоп

обработанного материала перед выгрузкой и новой загрузкой, что обеспечивает трехкратное повышение производительности по сравнению со стандартным оборудованием. Три подобных установки обслуживаются одним оператором. По данной технологии были получены материалы с высокими магнитными характеристиками: анизотропные HDDR-порошки [(BH)_{max} = 25–27 МГс·Э], а также изготавливаемые из них высокоэнергетичные магнитопласти [литые с (BH)_{max} = 8–10 МГс·Э и прессованные с (BH)_{max} = 14–16 МГс·Э].

В работе [28] предложена технология гидридного измельчения лигатур Nd–Fe с высоким содержанием неодима [Nd – 70–80 % (мас.), Fe – ост.], которые были использованы при твердофазном легировании магнитных материалов. Полученные порошки гидридов лигатур могут эффективно применяться как для корректировки составов некондицион-

ных магнитных сплавов в ходе их помола, так и для получения других магнитных материалов. Исходные слитки лигатур и легируемых сплавов были продуктами кальциетермического восстановления фторидов. Принципиальная схема метода изображена на рис. 4.3.4.

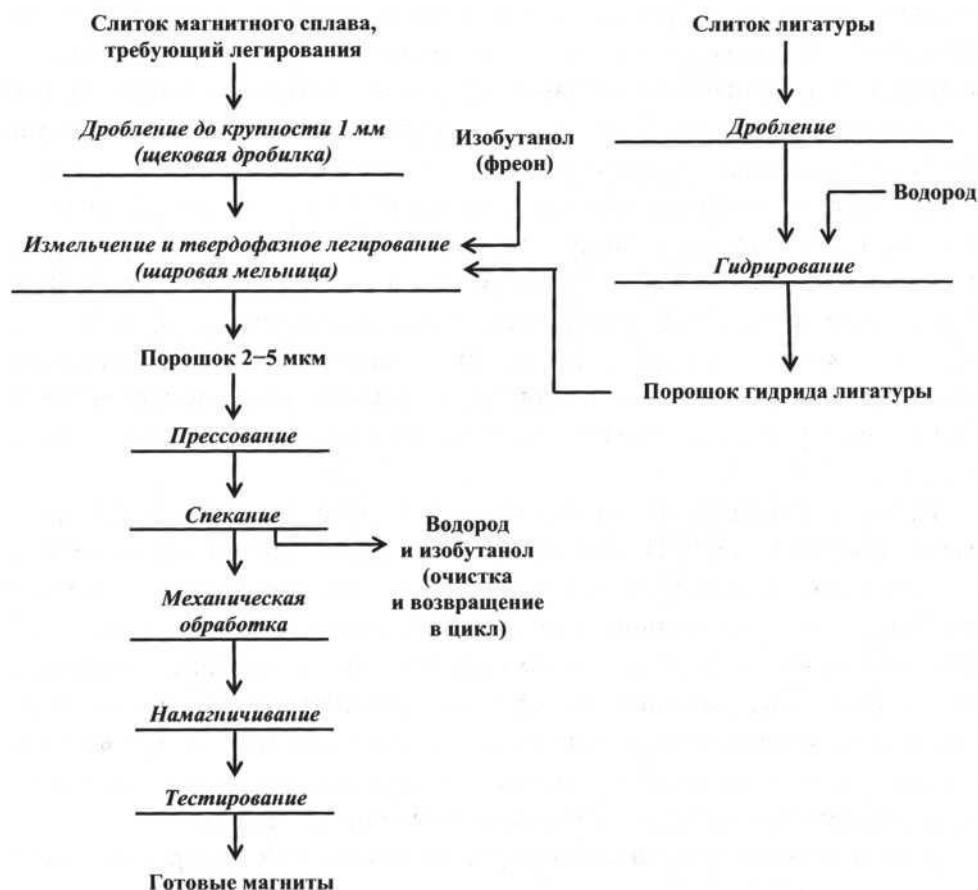


Рис. 4.3.4. Принципиальная схема получения магнитов методом гидрирования и твердофазного легирования [28]. Слитки лигатуры и магнитного сплава, требующего легирования, получали кальциетермическим восстановлением фторидов

Этим способом были получены магниты с остаточной индукцией 1,2–1,35 Тл и коэрцитивной силой 6,5–9,0 кЭ, в то время как при изготовлении по традиционной технологии остаточная индукция составляет 1,0 Тл, а коэрцитивная сила – 5 кЭ.

4.4. Получение порошков вентильных металлов

К качеству порошков тугоплавких и редкоземельных металлов, применяющихся в самых разных областях современной техники, предъявляются довольно жесткие требования, в том числе по содержанию примесей. К примеру, высокое содержание углерода в электролитических порошках вентильных металлов, которые служат основой для изготовления анодов оксидно-полупроводниковых конденсаторов (ОПК), не позволяет использовать их для этой цели. Поэтому продукт электролиза, в частности электролитический порошок тантала, сначала прессуют в таблетки, а затем нагревают в вакууме при остаточном давлении не выше $0,013\text{ Па} (< 10^{-4}\text{ мм рт. ст.})$ до температуры $1950\text{--}2000^\circ\text{C}$. В результате такой обработки примеси из тантала эффективно удаляются, но первоначально дисперсный материал спекается. Чтобы избежать этого, спеченные таблетки гидрируют (охрупчивают) и измельчают. Содержание углерода в полученном таким способом порошке тантала составляет 0,004 %, а кислорода — $\sim 0,0015\%$ [29].

При изготовлении порошков вентильных металлов другими методами (металлотермия, ГСПП) можно достичь меньшей по сравнению с электролизом концентрации примесей. Схема получения порошков ниобия и тантала по технологии HDH (ГСПП) представлена на рис. 4.4.1 [30]. Основные недостатки такого способа — большой расход водорода на единицу выпускаемой продукции, обусловленный отсутствием утилизации откачиваемого вакуумными насосами газа, и загрязнение металлического порошка примесями внедрения, которые попадают в него с парами масла, выделяющимися при работе этих насосов.

К загрязнению получаемого порошка примесями внедрения может также привести недостаточная очистка используемого для гидрирования водорода. Зачастую она вызывает увеличение индукционного периода реакции и требует повышения температуры гидрирования [31]. Кроме того, от чистоты водорода напрямую зависят скорости процессов гидрирования и дегидрирования, а также выход продукта.

Очищенный водород стали использовать для получения порошков ниобия и тантала по методу, разработанному в Гиредмете в середине XX века. Гидрированию подвергали спёкшиеся блоки (продукт карботермического восстановления), разрезанные на куски крупностью около 20 мм. После вакуумирования их нагревали в чистом водороде при дав-

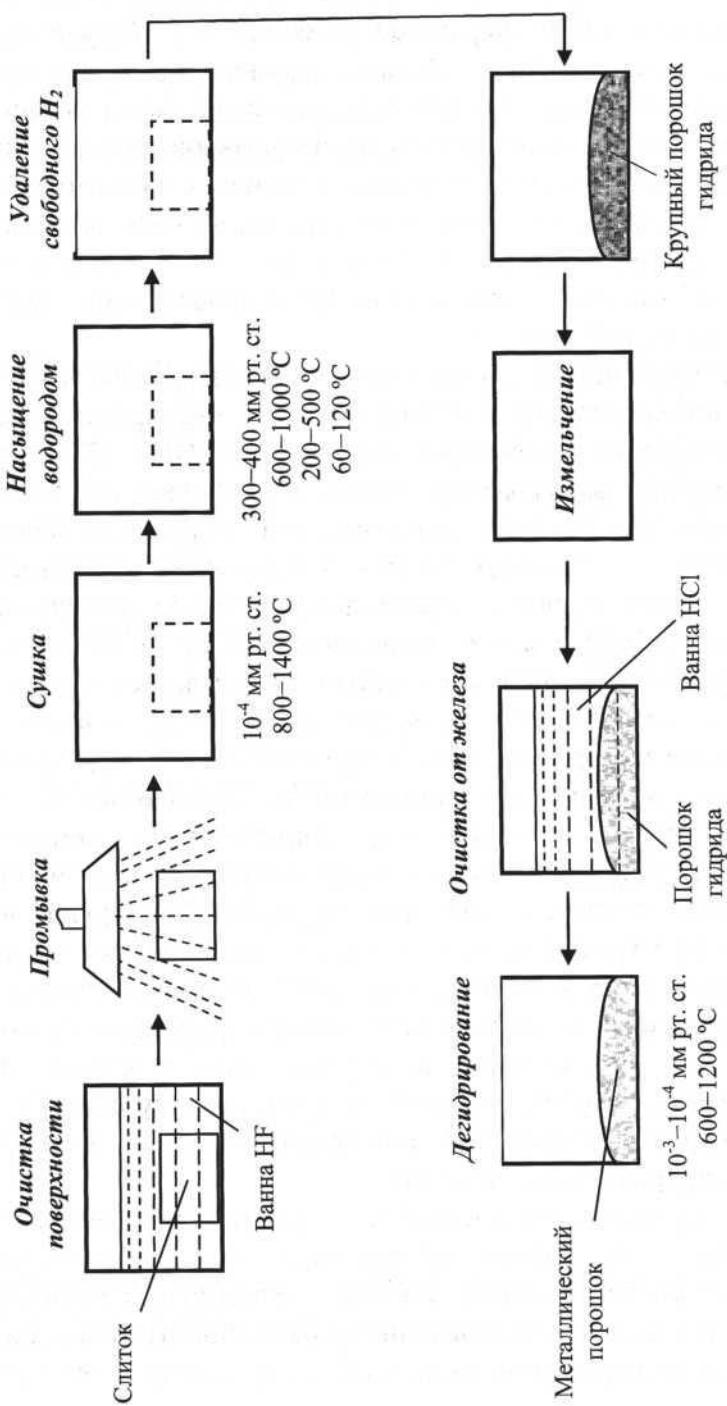


Рис. 4.4.1. Технологическая схема получения порошков ниобия и тантала из компактных металлов гидридным методом [30]

лении 0,15–0,17 МПа (избыточном – +0,5... +0,7 кгс/см²) до 360–400 °С и выдерживали при этой температуре в течение 6–8 ч. Полученный гидрид измельчали до крупности ~0,15 мм в шаровых мельницах, футерованных ниобием, с ниобиевыми размалывающими телами (штабиками ниobia или кусками плавленого металла). Дегидрировали порошок в вакуумных печах, насыпав его на стальные противни слоем около 20 мм, что позволяло избежать массового уноса частиц потоком десорбирующегося водорода. Температуру повышали до 400 °С (в течение 6 ч), а затем до 700 °С (11 ч) и выдерживали около 0,5 ч до остаточного давления менее 10⁻² мм рт. ст. (1,3 Па) [32].

На основе этого метода в Гиредмете была разработана и в 1960-х внедрена в промышленное производство на предприятиях СССР технология получения ниобиевого порошка для ОПК [33]. Слитки ниobia гидрировали, размалывали в щековой дробилке, просеивали на грохоте и подвергали мокрому измельчению в стержневой мельнице. После сепарации в двухступенчатых колонных классификаторах, фильтрации и сушки порошок гидрида дополнительно сепарировали в классификаторе С-2940, а затем дегидрировали и рассевали на классы в соответствии с требуемой крупностью выпускаемых материалов. В конце 1970-х – начале 1980-х годов для повышения удельной поверхности порошков и электрических характеристик ОПК была разработана и внедрена в промышленное производство принципиально новая технология получения порошков [33]. Согласно этому методу при изготовлении ОПК осуществляется прессование порошка гидрида, а дегидрирование и спекание совмещаются в одной технологической операции, что не только позволяет упростить технологическую схему и снизить затраты электроэнергии, но и дает возможность производить материалы с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками. В том числе и порошок нового класса, самый мелкий (~10 мкм), получить который по предыдущему способу было невозможно ввиду чрезвычайной пирофорности столь дисперсного металла в дегидрированном состоянии.

Из таких гидридных порошков были сформированы аноды ОПК, качество которых не только соответствует всем техническим и эксплуатационным требованиям, но и в несколько раз превосходит характеристики аналогов, изготовленных традиционным способом, по самым важным электропараметрам: удельному заряду и току утечки [33, 34, 35].

Позднее аналогичный метод был применен за рубежом для изготовления порошков некоторых металлических материалов, в частности сплавов титана с алюминием и ванадием [36]. Принципиальные схемы двух сравниваемых в этой работе ГСПП-технологий – традиционной (HDH-A) и модифицированной (HDH-B), приведены на рис. 4.4.2.



Рис. 4.4.2. Две технологии для получения порошков сплавов гидридным методом:
(а) – HDH-A; (б) – HDH-B [36]

4.5. Двойные и поликомпонентные гидриды как источники высокочистого водорода для производства металлических порошков в замкнутом цикле

Как было отмечено в разделе 4.4, при получении порошков вентильных металлов методом ГСПП можно достичь мénьшей по сравнению с электролизом концентрации примесей. Однако для минимизации загрязнений в технологическом процессе следует использовать компоненты высокой степени чистоты. Среди известных способов получения очень чистого водорода наиболее эффективен, удобен и экономичен метод термического разложения гидридов [37]. Чаще всего в роли источников такого высококачественного реагента используют нестехиометрические соединения водорода с переходными металлами и их сплавами. В первую очередь к ним относятся гидриды титана (TiH_x), некоторых других переходных металлов, а также кальция и сплавов – накопителей водорода (СНВ), представляющих собой интерметаллические соединения (как бинарные ИМС типа AB , AB_2 , AB_5 и др., так и многокомпонентные композиции на их основе).

4.5.1. Гидриды ИМС

Применение в технологии ГСПП аккумуляторов водорода² на основе гидридообразующих ИМС позволяет обеспечивать требуемую степень чистоты и осуществлять процесс получения порошков редких металлов и их сплавов в замкнутом цикле по водороду. На стадии гидрирования исходного материала используется чистый газ из аккумулятора, что сокращает продолжительность процесса и снижает количество примесей в гидриде. После измельчения осуществляется двухступенчатое дегидрирование порошка: сначала выделяющийся водород сорбируется находящимся в накопителе СНВ, а затем остаточный [Н] удаляется из порошка с помощью вакуумного насоса. Для гидрирования очередной порции металла используется накопленный в аккумуляторе газ, а безвозвратные потери (при работе насоса) компенсируются за счет

²Аккумулятор водорода – устройство для накопления, хранения и очистки этого газа (в отличие от электрохимических аккумуляторов – вторичных источников тока). (Прим. авт.).

добавления технического H_2 из баллонов. По эффективности очистки водорода гидридный способ практически не уступает диффузионному (через палладиевый фильтр). Кроме того, использование СНВ позволяет утилизировать до 80 % водорода [38].

Наиболее подходящими для такого варианта ГСПП оказались ИМС RNi_4Co (R – лантан, церий, мишметалл) [39, 40]. Эти сплавы отличаются повышенной водородоемкостью, на 15–20 % превышающей емкость интерметаллидов RNi_5 , малым гистерезисом, а также мягкими режимами активации, которая происходит в условиях эксплуатации без применения повышенных температур и давлений. Так, опытно-промышленный аккумулятор водорода на основе ИМС $LaNi_4Co$ использовали для гидрирования ниобия. Слитки помещали в реторту, которую затем герметизировали, вакуумировали, заполняли водородом, выделяющимся из насыщенного гидрида $LaNi_4Co$, нагревали в электропечи до $(750 \pm 50)^\circ C$ и выдерживали при этой температуре в течение 4–5 ч. Начавшийся процесс гидрирования продолжали путем ступенчатого снижения температуры: сначала до $(450 \pm 50)^\circ C$ с выдержкой на этом уровне около 5 ч, потом – до 80–100 $^\circ C$ вместе с печью, на протяжении 20–30 ч, а после извлечения реторт из печи – до комнатной температуры [33]. К преимуществам этого метода относятся: удобный для практического использования низкотемпературный уровень образования и разложения гидрида ИМС $LaNi_4Co$ ($20\text{--}80^\circ C$), высокие скорости процессов сорбции и десорбции водорода, небольшие энергетические затраты, несложное оборудование, удобное и безопасное при эксплуатации. Основной недостаток – необходимость дополнительного вакуумирования дегидрируемого порошка с целью снижения остаточного содержания водорода в нем до требуемых потребителями значений.

4.5.2. Гидрид титана

Как уже было сказано в разделе 4.2, титан поглощает водород в широком интервале концентраций с образованием нестехиометрического гидрида TiH_x . В насыщенном состоянии ($x \rightarrow 2$) этот материал можно использовать как источник высокочистого водорода, а в ненасыщенном ($x \rightarrow 0$) – в качестве поглотителя, обеспечивающего сорбцию основного количества газа, который выделяется из получаемого с помощью ГСПП порошка на стадии дегидрирования.

В Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН был разработан способ получения порошков редких металлов гидрированием–дегидрированием компактных материалов в замкнутом цикле по водороду с использованием титана и его гидрида. В частности, при производстве порошка ванадия из компактного металла слитки активируют, нагревая до 600–800 °С, гидрируют посредством охлаждения с указанного температурного уровня до 50–200 °С в атмосфере водорода, которую создают путем термического разложения TiH_x с переводом его в ненасыщенное состояние. Затем синтезированный гидрид ванадия измельчают, подвергают классификации и дегидрируют, нагревая до 650–800 °С с удалением водорода и выдержкой при этой температуре до остаточного давления 0,05–0,50 мм рт. ст. При этом ненасыщенный гидрид титана используют для поглощения газа, выделяющегося при дегидрировании порошка [41]. Осколочные агломерированные порошки тантала получали аналогичным способом, также используя TiH_x в качестве источника чистого водорода при гидрировании и поглотителя при дегидрировании [42].

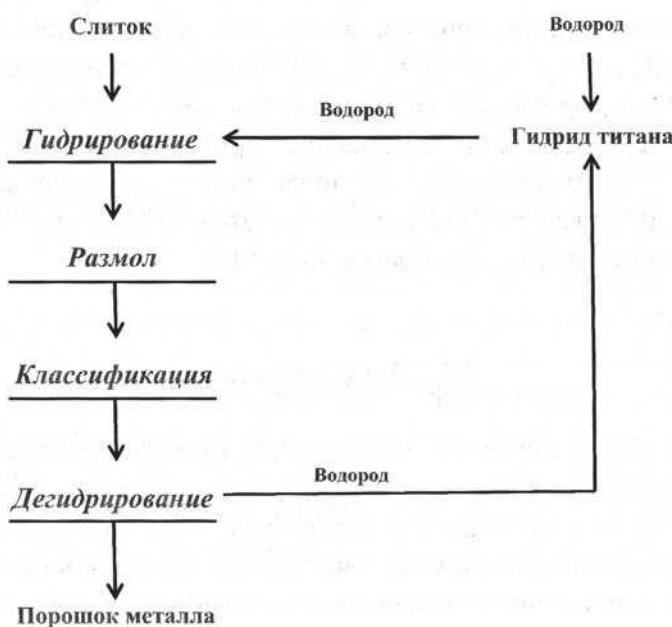


Рис. 4.5.2.1. Технологическая схема производства порошка в замкнутом цикле по водороду с использованием гидрида титана

Порошок ниобия получают в промышленных масштабах по технологии, включающей операции гидрирования, размоля, классификации и дегидрирования, схема которой представлена на рис. 4.5.2.1 [43]. При этом удалось не только минимизировать расход водорода, но и значительно интенсифицировать процессы.

Однако у этого способа есть и существенные недостатки. Во-первых, из-за высоких температур образования и разложения гидрида титана разогрев его до заданного температурного уровня требует много времени и больших затрат электроэнергии, что значительно удлиняет процессы гидрирования компактного металла, снижает их производительность и увеличивает стоимость продукта. Во-вторых, если в процессе участвует только один сорбент – TiH_x , не исключены потенциально аварийные ситуации – резкие скачки давления до опасного уровня, которые могут возникнуть при перегреве насыщенного гидрида титана из-за инерционности печей и разницы в скоростях выделения водорода и поглощения его гидрируемым металлом.

4.5.3. Гидрид титана + гидрид ИМС

Избежать недостатков, присущих двум вышеописанным технологиям, позволяет комбинированный способ получения порошков вентильных металлов (например, tantalа), в котором при гидрировании используются как TiH_x , так и RNi_4Co [44]. Активацию исходного слитка Ta осуществляют нагреванием его до температуры 700–900 °C в атмосфере чистого водорода при избыточном давлении 0,01–0,3 МПа (0,1–3,0 кгс/см²), которую создают путем десорбции этого газа из насыщенного гидрида многокомпонентного интерметаллического соединения $La_{1-y}R_yNi_4Co$ (R – редкоземельные металлы цериевой группы, и/или мишметалл, $0 < y \leq 1$). Поскольку дополнительное легирование $LaNi_4Co$ другими редкоземельными металлами повышает равновесное давление сорбции–десорбции водорода этим ИМС, процессы поглощения–выделения газа осуществляются при комнатной температуре (без подогрева).

Одновременно с активацией слитка осуществляют нагрев насыщенного гидрида титана до достижения температуры его разложения (550–950 °C), обеспечивающей необходимое давление и количество десорбируемого водорода. К моменту начала поглощения H_2 слитком избыточное давление водорода, выделяющегося при разложении гидрида титана,

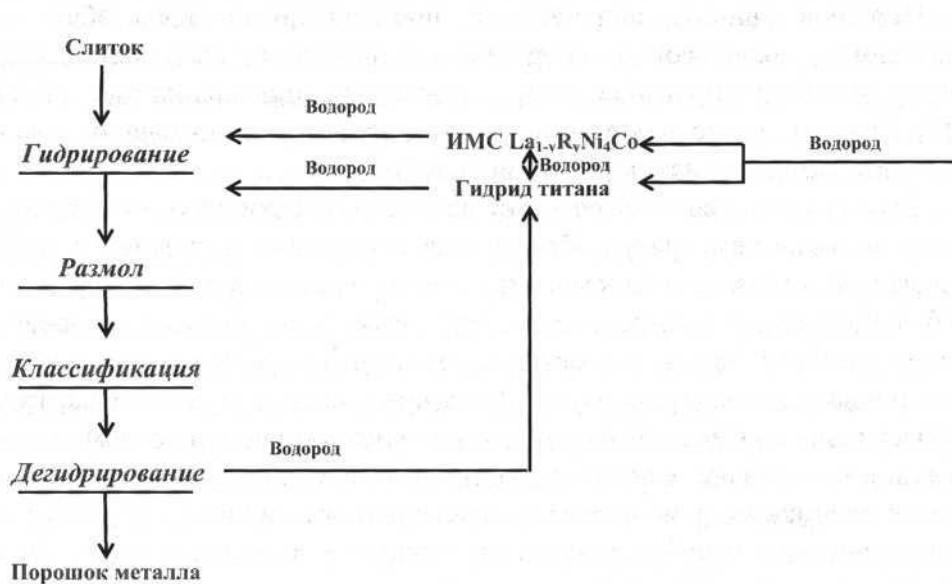


Рис. 4.5.3.1. Технологическая схема производства порошка в замкнутом цикле по водороду с использованием гидридов титана и ИМС $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{Ni}_4\text{Co}$

достигает требуемых значений: 0,2–0,3 МПа (2–3 кгс/см²), и в дальнейшем для проведения процесса используют именно этот газ.

Технологическая схема комбинированного способа получения порошков представлена на рис. 4.5.3.1. Использование ИМС $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{Ni}_4\text{Co}$ на первом этапе процесса позволяет значительно сократить длительность гидрирования слитка за счет исключения простого оборудования в период разогрева гидрида титана до требуемой температуры, а также снизить энергетические затраты (в результате того, что сорбция и десорбция водорода интерметаллидом $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{Ni}_4\text{Co}$ осуществляются при температурах, близких к комнатной). Кроме того, присутствие второго сорбента позволяет избежать резких скачков давления в системе (поскольку процессы сорбции–десорбции водорода ИМС обратимы, то в случае повышения давления $\text{La}_{1-y}\text{R}_y\text{Ni}_4\text{Co}$ начнет поглощать газ) и, следовательно, повысить безопасность технологического процесса.

Таким образом, в основе гидридного способа получения порошков лежит такое, казалось бы, однозначно вредное явление, как водородная хрупкость. Здесь же оно с успехом используется для получения как моно-, так и поликомпонентных металлических порошков, которые нашли применение в самых разных областях промышленности: атомной технике, водородной энергетике, производстве конденсаторов и постоянных магнитов. С развитием аддитивных технологий для ГСПП открываются новые перспективы, что потребует дальнейшего совершенствования этого давно известного, но по-прежнему актуального способа реализации его на современном методическом и аппаратурном уровне, обеспечивающем высокую эффективность производства, качество выпускаемой продукции и решение главной задачи – получения порошков с заданными физическими и эксплуатационными характеристиками.

Литература

1. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. М. : Металлургия, 1966. 256 с.
2. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. М. : Металлургия, 1986. 128 с.
3. Орлов В.М., Новичков В.Ю. Характер разрушения ниобия при взаимодействии с водородом // Физико-химическая механика материалов. 1989, № 3. С. 21–23.
4. Орлов В.М., Новичков В.Ю., Федорова Л.А. Разрушение металлов V группы в процессе гидрирования // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides : Сб. тезисов VII Международной конф. ICHMS'2001. С. 360–361.
5. Вербецкий В.Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов: Дис. д-ра хим. наук в форме науч. докл. М. : МГУ, 1998. 72 с.
6. Pat. 3005698A US, IPC C22B34/12, B22F9/04, U.S. Cl. 75/612, 420/420, 420/900 Producing brittle titanium metal / Luh .C.T. ; Titanium Metals Corp. № 805346; filed 09.04.59 ; publ. 24.1061.
7. Pat. US 2107279 A US, IPC C22B34/00, U.S. Cl. 419/33, 75/359, 75/369, 75/353. Production of refractory metals and alloys / Balke C.C, Balke C.W.; Fansteel Metallurgical Corp. № 26924 ; 17.06.35 ; publ. 08.02.38.
8. Гармата В.А. и др. Титан / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий. М. : Металлургия, 1983. 559 с.
9. Порошковая металлургия титана / В.С. Устинов, Ю.Г. Олесов, Л.Н. Антипов, В.А. Дрозденко. М. : Металлургия, 1973. 248 с.

10. Производство изделий из титановых порошков / Б.Я. Воробьев, Ю.Г. Олесов, В.А. Дрозденко. Киев : Техника, 1976. 174 с.
11. Пат. 2240896 РФ, МПК B22F 9/16. Способ получения мелкодисперсного порошка титана / С.В. Баранов, СМ. Валеев, В.В. Ершов и др.; ФГУП «Производственное объединение “Маяк”». № 2003106718/02 ; заявл. 11.03.03 ; опубл. 27.11.04.
12. Пат. 2301723 РФ, МПК B22F 9/16. Способ получения мелкодисперсного порошка титана / И.К. Кремзуков, Н.М. Колобянина, С.А. Пелесков и др.; ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» (РФ). № 2005135220/02 ; заявл. 14.11.05; опубл. 27.06.07, Бюл. № 18.
13. Пат. 2414331 РФ, МПК B22F 9/16. Способ получения порошка нестехиометрического гидрида титана с заданным содержанием водорода / И.К. Кремзуков, А.И. Веденеев, С.А. Пелесков и др. ; ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» (РФ). № 2009113973/02 ; заявл. 13.04.09 ; опубл. 20.10.10, Бюл. № 29.
14. Михайлютенко А.В., Басов Ю.Ф., Овчинников А.В. // Проблемы и перспективы развития двигателестроения : Материалы докл. междунар. науч.-техн. конф. (Самара, 22–24 июня 2016 г.). Самара, 2016. Ч. 2. С. 36–37 ; Михайлютенко А.В., Басов Ю.Ф., Овчинников А.В. Применение аддитивных технологий для производства деталей газотурбинных двигателей с использованием перспективных порошков титановых сплавов [Электронный ресурс] // Репозиторий самарского университета [сайт]. URL: <http://repo.ssau.ru/handle/Mezhdunarodnaya-nauchnotehnicheskaya-konferenciya-Problemy-i-perspektivnye-razvitiya-dvigatelestroeniya/Primenenie-additivnyh-tehnologii-dlya-proizvodstva-detalei-gazoturbinnyh-dvigatelei-s-ispolzovaniem-perspektivnyh-poroshkov-titanovyh-splavov-59523> (дата обращения 27.01.2017).
15. Котляров В.И., Бешкарев В.Т., Карцев В.Е. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 2. С. 63–70.
16. Котляров В.И., Бешкарев В.Т., Южакова Е.А. и др. // Роль фундаментальных исследований при реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года : Сб. докладов III Всероссийской научно-технической конференции. М. : ФГУП «ВИАМ», 2016. С. 18.
17. Котляров В.И., Бешкарев В.Т., Карцев В.Е. и др. // Аддитивные технологии : настоящее и будущее: материалы II Междунар. конф. М. : ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, 2016. С. 2.
18. Южакова Е.А., Котляров В.И., Бешкарев В.Т., Иванов В. В. // Цветные металлы. 2016. № 12. С. 63–68
19. Котляров В.И., Бешкарев В.Т., Южакова Е.А. и др. Пути повышения качества порошков на основе титана для аддитивных технологий [Электронный ресурс] // Центральная научная библиотека ИНЦ СО РАН [сайт]. URL: <http://csl.isc.irk.ru/BD/Books./%D1%80%D0%BE%D0%BB%D1%8C%20>

- %D1%84%D1%83%D0%BD%D0%B4%20%D1%81%D1%82%D1%80%D0
%B0%D1%82%D0%B5%D0%B3%D0%A7%D0%B0%D1%81%D1%82%D
1%8C2 (дата обращения 26.01.2017).
20. Ягодин Г.А., Синегрибова О.А., Чекмарев А.М. Технология редких металлов в атомной технике / Под ред. Б.В. Громова. М. : Атомиздат, 1974. 344 с.
 21. Пат. 2399967 РФ, МПК G21C 3/10. Способ отгонки водорода из засыпки порошка гидрида циркония / Гаврилин С.С., Денискин В.П., Стафеева Н.В. и др.; ФГУП «НИИ НПО «Луч». № 2009100823/06 ; заявл. 12.01.2009 ; опубл. 20.09.2010, Бюл. № 26.
 22. Новые материалы: Науч.-техн. программа «Научные исследования высшей школы в области приоритетных направлений науки и техники» / Колл. авт.; Под науч. ред. Ю.С. Карабасова. М. : МИСиС, 2002. 736 с.
 23. Cannesan N., Harris I.R. Aspects of NdFeB HDDR powders: fundamentals and processing // Bonded Magnets / Ed. by G.C. : Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Science and Technology of Bonded Magnets, Newark, USA 22–25 Aug. 2002. Springer Science+Business Media Dordrecht, 2003. P. 13–36.
 24. Котунов В.В., Шумаков Д.А. Производство промышленных магнитов. Композиционный материал для анизотропных магнитопластов [Электронный ресурс] // Научно-производственное объединение «ЭРГА» [сайт]. URL: <http://erga.ru/company/article/555> (дата обращения: 02.02.2017).
 25. Котунов В.В., Шумаков Д.А. Высокоанизотропные порошки сплавов системы Nd-Fe-B с магнитной энергией до 27 МГсЭ, полученные методом гидрирования – дегидрирования // Металловед. и термич. обраб. металлов. 2005. № 4. С. 30–38.
 26. Nakamura H., Kato K., Book D. // Proc. 15th Int. Workshop on Rare-earth Magnets and their Applications. Dresden, 1998. P. 507. Цит. по: [23].
 27. Sugimoto S., Book D. HDDR process for the production of high performance rare-earth magnets // Handbook of Advanced Magnetic Materials / Ed by Liu Y., Sellmyer D.J., Shindo D. USA, Tsinghua Univ. PressSpringer, 2006. P. 977–1007 (Vol. 3. Ch1. P. 1–31).
 28. Карташов Е.Ю. Технология измельчения РЗМ-содержащих лигатур методом гидрирования : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Северск: Северская гос. технолог. акад., 2006. 24 с.
 29. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И.; Под ред. С.С. Коровина. Книга II. М. : МИСиС, 1999. 461 с.
 30. Pat. 3635693 US, IPC B22F 9/00, U.S. Cl. 75/0.5 BB. Method of producing tantalum or niobium powder from compact bodies / H.J. Friedrich, H. Meyer; assignee H.C. Starck. № 793993 ; filed 27.01.69 ; publ. 18.01.72. 4 р.
 31. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. Пер. с англ. ; под ред. Р.А. Андриевского, К.Г. Ткача. М. : Атомиздат, 1973. 432 с.

-
32. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М. : Металлургия, 1991. 432 с.
 33. Елютин А.В., Патрикеев Ю.Б., Воробьева Н.С. Разработка оксидно-полупроводниковых конденсаторов на основе ниobia // ГИРЕДМЕТ – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников : Юбилейный сборник. М. : ЦИНАО, 2001. С. 291–306.
 34. Пат. 1556420 РФ, МПК: H01G 9/05, H01G 9/24. Материал для анодов электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов / А.В. Елютин, Ю.Б. Патрикеев, Н.С. Воробьева и др. ; Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». № 4291031/21 ; заявл. 28.07.87 ; опубл. 28.02.94.
 35. Пат. 1556422 РФ, МПК: H01G 9/05, H01G 9/24. Способ изготовления объемно-пористого анода оксидно-полупроводникового конденсатора / А.В. Елютин, Н.С. Воробьева, Ю.Б. Патрикеев и др. ; Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». № 4365593/21 ; заявл. 03.12.87 ; опубл. 28.02.94.
 36. Tosetti J.P.V., Neto F.B., Rodrigues D. Evaluation of different routes for HDH processing of Ti-6Al-4V alloy // Advanced Powder Technology III. Proc. 3rd Int. Lat.-Amer. Conf. on Powder Technology (Florianopolis, Brazil, Nov. 26–28 2001) / Ed. by L. Salgado, F.A. Filho. Materials Science Forum. 2003. Vol. 416–418. P. 323–328.
 37. Препартивная химия гидридов / М.М. Антонова, Р.А. Морозова. Киев : Наукова думка, 1976. 99 с.
 38. Патрикеев Ю.Б., Бадовский В.В., Бахтилина О.А. // Цветные металлы. 1984. № 8. С. 69–72.
 39. Филянд Ю.М., Бадовский В.В., Патрикеев Ю.Б. // «Водородное материаловедение и химия гидридов металлов» : Тезисы докладов III Межреспубликанской конференции ICHMS-93. Киев, 1993. С. 61.
 40. Патрикеев Ю.Б., Филянд Ю.М., Бадовский В.В. Сплавы-накопители водорода для экологически чистых энергопреобразующих устройств // ГИРЕДМЕТ – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников : Юбилейный сборник. М. : ЦИНАО, 2001. С. 265–290.
 41. Пат. 2196024 РФ, МПК B 22 F 9/16, C 22 B 34/22. Способ получения порошка ванадия / В.М. Орлов, И.П. Паздников, А.В. Зелянский, А.Н. Рылов; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского науч. центра РАН. № 2001129884/02 ; заявл. 05.11.2001 ; опубл. 10.01.2003, Бюл. № 1.
 42. Орлов В.М., Алтухов В.Г., Сухоржевская С.Л. Технология осколочных агломерированных порошков [Электронный ресурс] // ФГУП КНЦ РАН [сайт]. URL: http://www.kolasc.net.ru/russian/innovation_ksc.html (дата обращения 27.01.2017).

43. Исследования и разработки ИХТРЭМСКНЦ РАН в областях материаловедения для решения задач специальной техники / В.Т. Калинников, А.Г. Касиков, В.М. Орлов, Н.Н. Гришин, Б.М. Фрейдин // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 3. С. 177–182.
44. Пат. 2582414 Российской Федерации, МПК C22B 34/24, B22F 9/04, B22F 9/16. Способ получения порошков тантала / Ю.Б. Патрикеев, Ю.М. Филинд, В.И. Котляров, Н.С. Воробьев, Д.В. Мискарьянц ; АО «Гиредмет». 2014141905/02 ; заявл. 17.10.14 ; опубл. 27.04.2016, Бюл. № 12. 12 с.

Научное издание

**Ю.В. Левинский
Ю.Б. Патрикеев
Ю.М. Филянд**

**ВОДОРОД В МЕТАЛЛАХ
И ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ**
**Термодинамические, кинетические и технологические
характеристики металл-водородных систем**

СПРАВОЧНИК

ООО «Издательство «Научный мир»
Тел./ факс (499) 973-25-13, (499) 973-26-70
E-mail: naumir@naumir.ru
123055, Москва, Тихвинский переулок, д.10/12, корп.4

Подписано к печати 18.04.2017
Формат 70×100/16. Гарнитура Таймс
Печать офсетная. Усл. печ. л. 44,0
Тираж 300 экз. Заказ № 05076

Отпечатано в типографии ООО «Паблит»
127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1
Тел.: (495) 230-20-52



Левинский Юрий Валентинович

Доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН РАН).

Автор более 300 научных работ, 20 монографий и справочников, изданных в том числе в США и Великобритании. Область научных интересов – физическая химия, материаловедение, порошковая металлургия.



Патрикеев Юрий Борисович

Доктор технических наук, заведующий лабораторией технологии получения редкоземельных металлов, порошков и сплавов АО «Гиредмет», автор 140 научных работ и изобретений, соавтор двух книг.

Область научных интересов – физическая химия и металлургия.



Филянд Юлия Михайловна

Старший научный сотрудник лаборатории технологии получения редкоземельных металлов, порошков и сплавов АО «Гиредмет», автор нескольких десятков научных работ и изобретений.

Область научных интересов – физическая химия, синтез и свойства метамогидридов и сплавов – накопителей водорода.



9 785915 224390

www.naumir.ru