

ОСОБЕННОСТИ ИЗУЧЕНИЯ СИСТЕМ АТОМАРНЫЙ ВОДОРОД – МЕТАЛЛ*

*Д.В. Щур¹, С.Ю. Загинайченко¹, А. Везируглу², Т.Н. Везируглу²,
А.Д. Золотаренко¹, М.Т. Габдуллин^{3,4}, Т.С. Рамазанов⁴,
Ал.Д. Золотаренко¹, Ан.Д. Золотаренко¹*

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины

д. 3, ул. Кржижановского, Киев, 03142, Украина

тел./факс: +380 (44) 424-03-81; e-mail: shurzag@materials.kiev.ua

²Международная ассоциация по водородной энергетике

5794 SW 40 # 303, Майами, Флорида, 33155, США

тел.: +1(305)442-45-40, факс: +1(305)442-45-40, e-mail: veziroglu@iahe.org

³Казахско-Британский технический университет (КБТУ)

д. 71, пр. аль-Фараби, Алматы, 050040, Казахстан

тел.: +7 (727) 221-10-00

⁴Национальная нанотехнологическая лаборатория (ННЛОТ, КазНУ им. аль-Фараби)

д. 71, пр. аль-Фараби, Алматы, 050040, Казахстан

тел.: +7 (727) 221-10-00

doi: 10.15518/isjaee.2019.13-15.62-87

Заключение совета рецензентов: 18.04.19 Заключение совета экспертов: 24.04.19 Принято к публикации: 30.04.19

Все основные направления развития энергетики предполагают или уже реализуют применение систем «металл – водород». Для атомной энергетики это связано с созданием термостабильных замедлителей и конструкционных материалов специального назначения, для термоядерной энергетики – с поведением так называемой первой стенки термоядерных реакторов, для водородной энергетики – с хранением, транспортировкой и извлечением водорода. Водород является наиболее эффективным замедлителем быстрых и тепловых нейтронов, особенно при высокой объемной концентрации в материале атомов водорода, то есть при высоком значении отношения количества атомов водорода к числу атомов металла с учетом термостойкости гидрида.

В работе рассмотрены современные методы экспериментальных исследований гетерогенных реакций, топочимия реакций «металл – водород», зависимость скорости взаимодействия от давления и температуры, обсуждены модели поверхностных процессов, протекающих при взаимодействии водорода с металлом.

Анализировались методы определения вероятности адсорбции водорода на поверхности металла, методы измерения энергии активации диссоциации молекулы водорода на поверхности. В работе описаны особенности подготовки реактора, экспериментальных образцов и методика их исследования при изучении систем «атомарный водород – металл», метод плазмохимической термогравиметрии, который применяется для исследования гетерогенных реакций, протекающих в водородной плазме безэлектродного тлеющего разряда.

Для изучения механизма взаимодействия водорода с гидридообразующими металлами предлагается кинетический метод исследования. Суть кинетического метода заключается в том, что исключение лимитирующего влияния поверхностных и диффузионных процессов на скорость гидридообразования при использовании атомарного водорода и металлической фольги позволяет непосредственно по кинетическим кривым взаимодействия «металл – водород» фиксировать момент образования соответствующих фаз и оценивать содержание в них водорода с помощью термогравиметрии, а также изучать влияние различных параметров на скорость взаимодействия и образования гидридных фаз.

Ключевые слова: водородная плазма; кинетический метод; механизм взаимодействия; гетерогенные реакции; водород.

*Щур Д.В., Загинайченко С.Ю., Везируглу А., Везируглу Т.Н., Золотаренко А.Д., Габдуллин М.Т., Рамазанов Т.С., Золотаренко Ал.Д., Золотаренко Ан.Д. Особенности изучения систем атомарный водород – металл // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;13-15:62-87.

FEATURES OF STUDYING ATOMIC HYDROGEN – METAL SYSTEMS

*D.V. Schur¹, S.Yu. Zaginaychenko¹, A. Veziroglu², T.N. Veziroglu²,
A.D. Zolotarenko¹, M.T. Abdullin^{3,4}, T.S. Ramazanov⁴,
Al.D. Zolotarenko¹, An.D. Zolotarenko¹*

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU
3 Krzhizhanovsky Str., Kiev, 03142, Ukraine
tel./fax: +380 (44) 424 03 81, e-mail: shurzag@materials.kiev.ua

²International Association for Hydrogen Energy
5794 SW 40 # 303, Miami, Florida, 33155, USA
tel.: +1 305 442 45 40, fax: 1 305 442 45 40, e-mail: veziroglu@iahe.org

³Kazakh-British Technical University (KBTU)
71 Ali Al-Farabi Av., Almaty 050040, Kazakhstan
tel.: +7 (727) 221 10 00

⁴National Nanotechnology Laboratory, Al-Farabi Kazakh National University
71 Ali Al-Farabi Av., Almaty, 050040, Kazakhstan; tel.: +7 (727) 221 10 00

doi: 10.15518/isjaee.2019.13-15.62-87

Referred 18 April 2019 Received in revised form 24 April 2019 Accepted 30 April 2019



All the main areas of energy development suggest or are already implementing the use of metal-hydrogen systems. For nuclear energy, this is associated with the creation of thermostable moderators and special-purpose construction materials, for thermonuclear energy, with the behavior of the so-called first wall of fusion reactors, for hydrogen energy — storage, transportation and extraction of hydrogen. Hydrogen is the most effective moderator of fast and thermal neutrons, especially at high volumetric concentrations of hydrogen atoms in the material, i.e. at a high value of the ratio of the number of hydrogen atoms to the number of metal atoms, taking into account the heat resistance of the hydride. This paper discusses the modern methods of experimental studies of heterogeneous reactions, the topochemistry of metal – hydrogen reactions, the dependence of the interaction rate on pressure and temperature, models of surface processes occurring during the interaction of hydrogen with metal.

Methods for determining the probability of adsorption of hydrogen on a metal surface, methods for measuring the activation energy of dissociation of a hydrogen molecule on a surface are also discussed. The paper describes the features of the preparation of the reactor, experimental samples and the method of their study in the study of atomic hydrogen-metal systems, the method of plasma-chemical thermogravimetry used to study heterogeneous reactions occurring in a hydrogen plasma electrodeless discharge. In order to study the mechanism of interaction of hydrogen with hydride-forming metals, a kinetic method of research is proposed. The essence of the kinetic method is that the elimination of the limiting influence of surface and diffusion processes on the rate of hydride formation using atomic hydrogen and metal foil makes it possible to directly record the formation of the corresponding phases using hydrogen-metal kinetic curves, and also study the effect of various parameters on the rate of interaction and the formation of hydride phases.

Keywords: hydrogen plasma; kinetic method; interaction mechanism; heterogeneous reactions; hydrogen.



*Дмитрий
Викторович Щур
Dmitry Schur*

Сведения об авторе: канд. хим. наук, зав. отделом № 67 «Водородного материаловедения и углеродных наноструктур» Института проблем материаловедения НАН Украины.

Образование: Киевский политехнический институт по специальности «Химик-технолог» (1980–1985 гг.); Институт проблем материаловедения НАН Украины, аспирантура (1986–1990 гг.).

Область научных интересов: водородное материаловедение и углеродные наноструктуры (синтез, свойства и применение); водородная и углеродная плазма; особенности процессов гидрирования материалов и углеродных наноструктур; применение материалов в качестве систем для хранения водорода.

Публикации: более 530, в том числе 9 монографий и 4 патента.

h-индекс 28, *i*10-индекс 60

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, Professor, Chief of Laboratory no. 67 "Investigation of Processes and Systems of Hydrogen and Solar-Hydrogen Energy Transformation" in Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine.

Education: Kiev Polytechnic Institute with degree in Chemical Engineering, 1980–1985; Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, postgraduate studies, 1986–1990.

Research interests: hydrogen materials science and carbon nanostructures (synthesis, properties and application); the hydrogen and carbon plasma; the peculiarities of the hydrogenation processes of materials and carbon nanostructures; the use of materials as systems for hydrogen storage.

Publications: more than 530, 9 monographs, 4 patents.





Светлана Юрьевна
Загинайченко
Svetlana
Zaginaichenko

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, вед. научн. сотрудник отдела № 67 Института проблем материаловедения НАН Украины.

Образование: Днепропетровский национальный университет по специальности «Физик. Преподаватель физики» (1979 г.); Днепропетровский металлургический институт, аспирантура (1982 г.).

Область научных интересов: физические свойства металлов, упорядоченных сплавов, фуллеренов на уровне молекулярно-кинетической теории; теоретическое изучение фазовых превращений в системах «металл – водород» и углеродных материалах; определение растворимости водорода в этих твердых телах, сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными.

Публикации: около 500, в том числе 7 монографий.

h-индекс 24, *i10*-индекс 42

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, Professor, Senior Researcher at Laboratory no. 67 “Investigation of Processes and Systems of Hydrogen and Solar-Hydrogen Energy Transformation” in Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine.

Education: Dnepropetrovsk National University with degree of Physicist, Teacher of Physics, 1979; Dnepropetrovsk Metallurgical Institute, postgraduate studies, 1982.

Research interests: physical properties of metals, ordering alloys, fullerenes on the level of molecular-kinetic theory; theory of phase transformations in metal-hydrogen systems and carbon materials; determination of hydrogen solubility in these solids, comparison of theoretical results with experimental data.

Publications: about 500, including 7 monographs.



Турхан Н. Везироглу
T.N. Veziroglu

Сведения об авторе: д-р наук (теплообмен), профессор, президент Международной ассоциации водородной энергетики, член 18 научных организаций.

Образование: Городской профессиональный колледж, Имперский колледж науки и техники (Великобритания), Лондонский университет по специальности «Машиностроение» (1946 г.); доктор наук по теплообмену (1951 г.).

Награды: Лауреат нескольких международных наград.

Область научных интересов: неустойчивость двухфазного потока; внутренняя теплопередача; солнечная энергия; глобальное потепление; экологические проблемы; возобновляемые источники энергии и система использования водородной энергии.

Публикации: более 350, редактор 160 книг и трудов конференций, соавтор книги «Солнечная водородная энергетика: сила, которая сохранит Землю».

Information about the author: Ph.D. in Heat Transfer, Professor, President of International Association for Hydrogen Energy, a member of 18 scientific organizations.

Education: the City and Guilds College, the Imperial College of Science and Technology, University of London with degrees in Mechanical Engineering, 1946, advanced studies in engineering, 1947; Ph.D. in Heat Transfer, 1951.

Awards: recipient of several international awards.

Research interests: two-phase flow instabilities; interstitial heat transfer; solar energy; global warming; environmental problems; renewable energy sources and hydrogen energy system.

Publications: more than 350, editor of 160 books and proceedings, co-author of the book “Solar Hydrogen Energy: the Power to Save the Earth”.



Ayfer Veziroglu
Ayfer Veziroglu

Сведения об авторе: д-р наук, исполнительный вице-президент и финансовый директор Международной ассоциации по водородной энергетике (IAHE), член ряда научных организаций.

Образование: Университет Мармара, Стамбул, Турция, (бакалавр); степень в области международного бизнеса (1999 г.); факультет промышленной инженерии Университета Майами, США (магистр); степень в области управления технологиями (2004 г.); докторская степень по транспортным системам, работающим на водороде, д-р наук от Instituto Superior Técnico, Лиссабон, Португалия (2013 г.).

Область научных исследований: доказательство осуществимости стратегии широкомасштабного внедрения водорода в транспортном секторе и определение политики, инструментов и процессов, которые позволят составить план действий для обеспечения эффективности такой стратегии.

Публикации: 48, включая 1 главу книги и 5 книг; редактор 3 материалов конференций, в основном по водородной энергии.

Information about the author: Ph.D., Executive Vice President and Chief Financial Officer of International Association for Hydrogen Energy (IAHE), member of several scientific organizations.

Education: the Marmara University, Istanbul, Turkey, with a B.S. Degree in International Business in 1999; Industrial Engineering Department of the University of Miami, U.S.A., (M.S. Degree in Management of Technology in 2004); Doctorate in Hydrogen Powered Transportation Systems (Ph.D. from the Instituto Superior Técnico, Lisbon, Portugal, in 2013).

Research interests: to prove the feasibility of a strategy for the wide-scale introduction of hydrogen in the transportation sector, and to identify policies, instruments and processes that will configure the action plan to make such a strategy effective.

Publications: 48, including one book chapter, and five books, and edited and/or co-edited three conference proceedings, all mostly on hydrogen energy.





Тлек Сабитович
Рамазанов
Tlek Ramazanov

Сведения об авторе: академик НАН РК, д-р физ.-мат. наук, профессор, проректор по научно-инновационной деятельности КазНУ имени аль-Фараби.

Образование: физический факультет Казахского национального университета по специальности «теоретическая физика» (1983 г.).

Область научных интересов: теория, компьютерное моделирование и экспериментальное исследование свойств неидеальной плазмы и ее приложения.

Публикации: более 450.
h-index 22 (Web of Science)

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, Academician of National Academy of Sciences of Kazakhstan, Vice-Rector for Research, Head of Plasma Physics Department, Al Farabi Kazakh National University.

Education: Kazakh State University, Faculty of Physics (Theoretical Physics), 1983.

Research interests: theory, computer simulation and experimental study of the properties of non-ideal plasma and its applications.

Publications: more than 450.



Маратбек Тулепберенович
Габдуллин
Maratbek Gabdullin

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, директор национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа при Казахском национальном университете им. аль-Фараби.

Образование: Казахский национальный университет им. аль-Фараби (1999 г.).

Область научных интересов: нанотехнологии; термодинамические свойства неидеальной плазмы.

Публикации: 60.

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Director of the National Nanotechnology Laboratory of the open type with the Al-Farabi Kazakh National University.

Education: Kazakh National University Al-Farabi, 1999.

Research interests: nanotechnology; the thermodynamic properties of nonideal plasma.

Publications: 60.



Александр Дмитриевич
Золотаренко
Alexander Zolotarevko

Сведения об авторе: канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института проблем материаловедения Национальной академии наук (ИМПС НАН Украины).

Образование: Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» (НТУУ «КПИ»), химический факультет (2008 г.).

Область научных интересов: синтез металлоуглеродных нанокompозитов в газовой и жидкой средах, изучение их структуры и магнитных свойств; синтез углеродсодержащих соединений пиролизическим методом и физико-химические особенности синтеза углеродсодержащих материалов.

Публикации: более 57.
h-индекс 17, *i10*-индекс 19.

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, Senior Researcher, Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences (IMPS NASU).

Education: Chemistry, National Technical University of Ukraine “Kiev Polytechnic Institute” (NTUU “KPI”), The Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, 2008.

Research interests: synthesis of metal-carbon nanocomposites in the gaseous and liquid media, the study of their structure and magnetic properties; the synthesis of carbon-containing compounds by pyrolytic method and physico-chemical features of the synthesis of carbon-containing materials.

Publications: more than 57.



Анатолий Дмитриевич
Золотаренко
Anatoliy Zolotarevko

Сведения об авторе: канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института проблем материаловедения Национальной академии наук (ИМПС НАН Украины).

Образование: Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» (НТУУ «КПИ»), Химический факультет (2008 г.).

Область научных интересов: синтез металлоуглеродных нанокompозитов в газовой и жидкой средах, изучение их структуры и магнитных свойств; синтез углеродсодержащих соединений пиролизическим методом и физико-химические особенности синтеза углеродсодержащих материалов.

Публикации: более 59.
h-индекс 10, *i10*-индекс 10

Organization: Ph.D. in Chemistry, Senior Researcher, Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences (IMPS NASU).

Education: Chemistry, National Technical University of Ukraine “Kiev Polytechnic Institute” (NTUU “KPI”), the Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, 2008.

Research interests: synthesis of metal-carbon nanocomposites in the gaseous and liquid media, the study of their structure and magnetic properties; the synthesis of carbon-containing compounds by pyrolytic method and physico-chemical features of the synthesis of carbon-containing materials.

Publications: more than 59.





Алексей Дмитриевич
Золотаренко
Aleksey Zolotarevko

Сведения об авторе: канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник отдела № 67 «Водородного материаловедения и углеродных наноструктур» Института проблем материаловедения НАН Украины.

Образование: Киевский политехнический институт по специальности «Композиционные и порошковые материалы, покрытия» (2004 г.).

Область научных интересов: химия углеродных наноматериалов; углеродная и водородная плазма; особенности процессов формирования углеродных наноструктур; водородное материаловедение; применение материалов в качестве систем для хранения водорода.

Публикации: 96, в том числе главы в монографиях и 4 патента.

Information about the author: Ph.D. in Chemistry, Senior Researcher at Laboratory No 67 “Investigation of Processes and Systems of Hydrogen and Solar-Hydrogen Energy Transformation” in Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine.

Education: Kiev Polytechnical Institute, 2004.

Research interests: chemistry of carbon nanomaterials; carbon and hydrogen plasma; features of the processes of formation of carbon nanostructures, hydrogen materials science; the use of materials as hydrogen storage systems.

Publications: 96, chapters in monographs and 4 patents.

1. Введение

Использование водорода в энергетике сегодня и в будущем является основополагающим моментом. Все основные направления развития энергетики предполагают или уже реализуют применение этих систем. Для атомной энергетики это связано с созданием термостабильных замедлителей и конструкционных материалов специального назначения, для термоядерной энергетики – с поведением так называемой первой стенки термоядерных реакторов, для водородной энергетики – с хранением, транспортировкой и извлечением водорода. Водород является наиболее эффективным замедлителем быстрых и тепловых нейтронов, особенно при высокой объемной концентрации в материале атомов водорода, то есть при высоком значении отношения количества атомов водорода к числу атомов металла с учетом термостойкости гидрида.

Важно применение гидридов переходных металлов в качестве электродов для топливных элементов или батарей, а также при аккумулировании водорода для автомобильных двигателей и регулировки уровня полезной нагрузки в энергосистемах. Тепловые насосы на основе гидридов могут использоваться для обогрева домов при помощи солнечной энергии. Понижающие циклы тепловых электростанций также предполагают использование систем «металл – водород» для преобразования энергии. Приведенные примеры показывают большое разнообразие применения уже реализуемых и потенциально перспективных систем.

Гидриды металлов используются также в порошковой металлургии и технологии неорганических материалов для получения карбидов, боридов и других тугоплавких соединений, обладающих по сравнению с металлами рядом преимуществ. В случае применения гидридов при их нагреве выделяется водород и создается защитная атмосфера. В результате разложения гидридов атомы металла имеют повышенную химическую активность, что облегчает синтез тугоплавких материалов на их основе.

Взаимодействие молекулярного водорода с металлами изучается на протяжении последних семи десятилетий. Взаимодействие низкоэнергетических атомов водорода с металлами также представляет значи-

тельный интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в связи с работой крупных токамаков и термоядерных реакторов. Вопрос этот интересен тем, что особенности процессов гидридообразования для металлов практически не изучались, что обусловлено резким отличием кинетики и термодинамики процесса взаимодействия металлов с атомарным водородом. Все работы в этой области как в СНГ, так и за рубежом проводились исходя из задач мембранной технологии, использующей негидридообразующие металлы. Изучение особенностей гидридообразования в металлах при их взаимодействии с атомарным водородом до настоящего времени практически не нашло отражения в отечественной и зарубежной литературе. Ограниченность экспериментальных данных в указанной области водородного материаловедения и химии гидридов обусловлена сложностью и специфическими особенностями проведения эксперимента в активированных газовых средах.

Поскольку гидриды представляют собой сплавы внедрения, необходимо дать краткое определение этому типу сплавов и рассмотреть особенности и условия процесса растворения в них примесей.

Сплавы внедрения представляют собой фазы, образующиеся в результате внедрения неметаллических атомов с относительно небольшими атомными радиусами (например, атомы водорода, углерода, азота, кислорода) в пространства между атомами (промежутки) кристаллической матрицы, образованной атомами металла.

В общем случае можно рассматривать сплавы внедрения как системы с двумя подрешетками (узлы и междоузлия), в которых возможно распределение атомов. Причем и узлы, и междоузлия могут занимать атомами разных сортов или оставаться вакантными. Узлы сплава замещаются атомами металлов, а междоузлия – атомами неметаллических элементов.

Основными типами междоузлий являются окта-, тетраэдрические и триангулярные междоузлия. В различных междоузлиях внедренный атом имеет разную потенциальную энергию. Междоузлия однотипные геометрически могут быть энергетически неэквивалентными из-за различного среднего окружения их узлами разных типов. Поэтому атомы внедрения будут иметь в таких междоузлиях различную

среднюю энергию взаимодействия с атомами металлов в узлах. И это приведет к неравномерному распределению внедренных атомов по таким междоузлиям. Практически все внедренные атомы чаще всего стремятся занять междоузлия одного типа, но в некоторых сплавах внедрения (например, водорода в ванадии) внедренные атомы находятся как в окта-, так и в тетраэдрических междоузлиях.

Растворимость атомов в сплавах зависит от многих факторов, которые можно разделить на внешние и внутренние [1, 2]. К внешним факторам относятся температура, давление, различного рода влияние внешнего электрического и магнитного полей.

Внутренние факторы определяются природой растворителя и растворяемого вещества. Эти факторы можно подразделить на: геометрические, химические и физические [3]. Влияние внутренних факторов на растворимость можно в какой-то мере рассматривать независимо, хотя реально они оказывают взаимное влияние.

Под геометрическими факторами понимают различие в размерах атомов растворителя и растворяемого вещества. Химическими факторами, влияющими на растворимость, являются электроотрицательность и валентность атомов компонентов сплава, под физическими факторами подразумевают структуру исходных компонентов сплава и растворяемого элемента, их количественное соотношение и порядок в расположении атомов. Подробные исследования влияния этих факторов на растворимость примеси внедрения и замещения в металлах и сплавах проведены в обзорах [1, 2, 4–7].

В настоящее время можно считать экспериментально доказанным [8–13] существенное влияние магнитного состояния растворителя на растворимость в нем примеси внедрения и замещения. Магнитное состояние сплава, связанное с формированием определенного типа магнитного порядка, может

быть отнесено к физическим факторам. Во многих случаях теоретические исследования растворимости примеси в сплавах проводят в рамках молекулярно-кинетических представлений. При этом электронное строение компонентов сплава и растворяемого элемента не принимают во внимание.

Система «растворитель – растворяемое вещество» находится в состоянии термодинамического равновесия, которое характеризуется равенством температур, давлений и химических потенциалов составных частей рассматриваемой системы. В качестве растворителя, кроме чистого вещества, может выступать твердый раствор замещения, внедрения, вычитания или химическое соединение, тогда как растворяющееся вещество представляет собой атомы растворяющихся примесей или их химические соединения.

Первые теоретические исследования растворимости атомов были приведены в работах Кривоглаза [1, 2]. Дальнейшие исследования растворимости примеси в упорядочивающихся сплавах проводились в целом ряде работ [4–7, 14–19]. В этих работах подробно изучена растворимость примеси внедрения в металлах и упорядочивающихся сплавах с ОЦК, ГЦК и ГПУ структурами. Выяснено влияние объемных эффектов и давления на растворимость примеси внедрения.

В [19–24] проводились теоретические исследования растворимости примесей внедрения в переходных металлах и сплавах, содержащих атомы переходных элементов. При этом учитывалось влияние внедренных атомов на величину объемного взаимодействия между атомами матрицы, частотный спектр их колебаний, распределение электронов и плотность состояний на поверхности Ферми растворителя. Описание процессов растворения примесей проводили в рамках молекулярно-кинетических представлений, а также с учетом электронного строения атомов растворителя и растворяемого вещества.

Список обозначений

Буквы греческого и латинского алфавитов

$(1 - \Theta)^2$	Множитель соответствует двум пустым поверхностным узлам для хемосорбции атомов
α	Постоянная скорости
β	Постоянная скорости потока из объема к поверхности
Γ	Поток молекул H_2 , соударяющихся с поверхностью, приходящийся на 1 см^2 за 1 с
δ	Постоянная скорости процесса
Θ	Поверхность, покрытая водородом
C	Концентрация водорода, ат./см ³
C_m	Атомная плотность металла
C_H и C_{H_2}	Концентрация атомарного водорода, ат./см ³ и молекулярного водорода, мол./см ³
E_C	Энергия активации процесса диссоциации, эВ
E_D	Энергия активации десорбции в расчете на атом водорода
E_S	Энергия растворения
f	Падающий поглощенный поток
$f_2 = 2\delta\Theta^2$	Поток десорбирующегося водорода
$f_3 = \alpha\Theta$	Поток с поверхности в объем металла
$f_4 = \beta(1 - \Theta)C_0$	Поток из объема к поверхности
f_5	Поток водорода в объем, который имеет место из-за градиента концентрации
$I_H = S \Gamma$	Поток проникновения водорода



n_H	Средняя нормированная концентрация водорода в металле
P	Давление и единица измерения давления (механического напряжения) в Международной системе единиц, Па
S	Вероятность прилипания – вероятность того, что молекула водорода, столкнувшись с поверхностью, диссоциирует, и образовавшиеся атомы водорода прилипают к поверхности металла
T	Температура, градусы, К
Аббревиатуры	
ВКП	Внутренний кинетический параметр
ГПУ	Гексагональная плотноупакованная
ГЦК	Гранецентрированная кубическая
ОЦК	Объемно-центрированная кубическая
РЗМ	Редкоземельные металлы

2. Современные методы экспериментальных исследований

2.1. Гетерогенные реакции

Гетерогенные реакции «металл – газ», в результате которых образуются сплавы внедрения, представляют сложный процесс [25, 26], состоящий из ряда последовательно и параллельно протекающих стадий, которые приводят в конечном итоге к образованию продуктов взаимодействия в реакционной матрице. По кинетике и механизму таких реакций имеется ряд монографий, в особенности для хорошо изученных реакций высокотемпературного окисления металлов и сплавов.

Реакции «металл – водород», которые приводят к образованию гидридов металлов, рассматриваются как особый тип такого взаимодействия, причем две основные особенности отличают кинетику образования гидридов от кинетики реакций окисления: 1) высокая (металлоподобная) удельная электропроводность продукта [27]; 2) чрезвычайно высокий коэффициент диффузии водорода в большинстве гидридообразующих металлов [28], который на порядок превышает коэффициенты диффузии других примесей внедрения (например, кислорода и азота) [28]. Вторая особенность может привести к тому, что объемное образование гидрида будет определять суммарную скорость реакции [29, 30].

В настоящее время нет надежного экспериментального метода изучения механизма гидридообразования в переходных металлах, позволяющего непосредственно изучать реакцию «металл – водород». Это относится к последовательности стадий, приводящих к образованию твердого продукта. В идеальном случае теоретические модели должны сравниваться с экспериментальными данными. Однако сложность реакций между газовой фазой и поликристаллическими материалами не всегда позволяет это сделать.

Иной подход состоит в применении приближений, основанных на наборе эмпирических физических параметров, которые используются для формулировки микро- или макроскопической полуэмпирической теории [25]. В соответствии с данными представлениями термины «механизм реакции», «модель реакции» включают полуэмпирические формулировки.

В наших работах [4–7] использовался новый подход комплексного теоретического и эксперименталь-

ного исследования гидридных систем с различными кристаллическими структурами, который позволяет изучать фазовые превращения, стимулированные водородом, растворимости водорода, распределения и перераспределения атомов водорода по объемным и поверхностным позициям разного типа. В данных работах была разработана молекулярно-кинетическая теория новых перспективных материалов – гидрофуллеренов.

Последовательность стадий, ведущих к образованию металлических гидридов, включает в себя следующие моменты: 1) поверхностные процессы (адсорбция, хемосорбция, поверхностная диффузия, проникновение атомов газа под поверхность и др.); 2) транспортные процессы, включающие перенос образовавшегося гидрида через защитные поверхностные слои, реагирующий металл или пленку. Процессы переноса могут контролироваться объемной диффузией, диффузией по границам зерен или другими механизмами переноса (например, проникновение по микротрещинам); 3) зарождение гидридной фазы; 4) межфазные процессы, протекающие на границах раздела «гидрид – металл», твердофазные превращения или термоэмиссия через поверхность раздела.

Как показано в [25], относительный вклад каждой из этих стадий в скорость образования продуктов может меняться с развитием реакции. Например, на начальной стадии гидрирования скорость может лимитироваться адсорбцией или переносом водорода через оксидное покрытие [31–33], затем, когда начинается рост гидридного зародыша на поверхности и происходит разрыв слоя оксида, скорость реакции контролируется межфазными процессами (например, скоростью фазового превращения). По мере дальнейшего развития реакции и образования на поверхности сплошного слоя гидрида стадией, лимитирующей скорость, становится процесс переноса водорода через гидридную пленку. Таким образом, механизм реакции «водород – металл» может изменяться в ходе реакции, что определяется изменением лимитирующей стадии процесса.

Для исследования стадийности реакций «металл – газ» применяют различные экспериментальные методики. При этом начальные взаимодействия, протекающие в верхних атомных слоях, обычно исследуют методами поверхностного анализа [34]. В качестве удобного количественного метода определения



водорода была предложена методика поверхностного анализа, основанная на измерениях времени пролета распыляемых поверхностных атомов [35]. При этом зондируется очень тонкий верхний слой реагирующей твердой фазы ($\sim 1^{-10}$ атомных слоев).

Для изучения последующих стадий реакции применяются другие экспериментальные методы, в частности, эллипсометрия [36], телевизионная микроскопия [29, 30, 37]. Последний метод применялся для исследования реакции «уран – водород», когда первоначальный рост зародышей гидрида на поверхности урана наблюдали с помощью высокотемпературного микроскопа, соединенного с телевизионной камерой [37]. С помощью этого метода можно непосредственно измерять скорость роста зародышей гидрида. Однако измерения такого типа охватывают лишь начальную стадию гидридообразования в поверхностной области (несколько мкм). Для массивных металлических образцов гидридообразование обычно происходит либо путем перемещения утолщающейся гидридной пленки (то есть фронта реакции), либо путем роста объемных гидридных включений [29, 30]. Эту стадию нельзя изучать с помощью методов поверхностного анализа, чаще всего ее исследуют с помощью кинетических измерений, в частности, контроля изменения давления водорода в системе с постоянным объемом или изменения объема и массы образца в условиях постоянного давления. Такие измерения позволяют определить скорость суммарной реакции взаимодействия, которая в свою очередь определяется конкретной системой «металл (сплав) – водород» при данных экспериментальных условиях.

В [25] для определения механизма реакции гидридообразования предлагается ввести некоторый внутренний кинетический параметр (ВКП), который при определенных экспериментальных условиях принимает одинаковые значения, независимо от формы реагирующих образцов и топохимии реакции. Зависимость ВКП от температуры и давления затем «подгоняется» к теоретическим модельным представлениям и это, по мнению авторов, позволяет выявить механизм взаимодействия. Но, как отмечают авторы, в процессе протекания реакции гидрирования механизм реакции изменяется, поэтому зависимость кинетического параметра от давления и температуры, полученная для начальных стадий, не соответствует зависимостям, полученным для последующих стадий. Таким образом, и с помощью этого метода практически невозможно получить информацию о микроскопических механизмах, контролирующих реакции взаимодействия водорода на каждой стадии.

2.2. Топохимия реакций «металл – водород»

Для более глубокого понимания протекающих процессов необходимо рассмотреть стадии, оказывающие лимитирующее влияние на скорость взаимодействия металла с молекулярным водородом, прежде всего реакции, контролируемые процессом гидридообразования.

Когда стадия, определяющая скорость реакции, протекает на поверхности раздела «гидрид – металл», образуется гидрид как бы без защитной оболочки. Это означает, что выделение гидрида практически не влияет на скорость перемещения фронта реакции, которая остается постоянной. Скорость перемещения поверхности раздела зависит только от свойств реагирующего металла (тип, чистота, концентрация дефектов, микроструктура и т.д.) и условий эксперимента (давление, температура). Следует подчеркнуть, что при данных условиях эксперимента скорость суммарной реакции может принимать различные значения в зависимости от геометрической формы образца и топохимии реакции. Такая зависимость (рис. 1) показана для трех топохимических примеров: сжимающейся оболочки, преимущественного развития реакции на краях и случайного объемного зарождения и роста гидридной фазы [25].

При этом сжимающаяся оболочка представляет топохимическую модель для случая, когда утолщающаяся пленка гидрида продвигается от внешней поверхности образца в объем (рис. 1а).

Случай преимущественной реакции на краях реализуется при гидрировании некоторых редкоземельных металлов в определенной температурной области и определяется защитными свойствами оксидных (гидрооксидных) слоев, присутствующих на поверхности реагирующих образцов [25]. Этот тип перемещения границы раздела показан на рис. 1б.

Случай объемного зарождения и роста гидридной фазы реализуется в некоторых системах «редкоземельный металл (РЗМ) – водород», реакция в которых осуществляется при повышенных температурах [29, 30]. В предположении того, что зарождение новой фазы, предшествующее процессу роста, происходит в объеме случайным образом и скорость роста зародышей постоянна, выводятся кинетические уравнения [25], аналогичные известному уравнению Аврами – Ерофеева. Применимость таких кинетических уравнений к реакциям гидрирования при объемном выделении гидрида рассмотрена в [30]. Причиной появления объемной топохимической формы гидрида является чрезвычайно высокая подвижность водорода в металлах, по мнению авторов [28], особенно при повышенных температурах, что в значительной мере усложняет интерпретацию соответствующих кинетических данных.

По мнению авторов данной статьи, объемное формирование гидрида может происходить также благодаря существованию в поликристалле на границах зёрен нано- и микропустот, в которых происходит рекомбинация атомов водорода и создаются высокие давления водорода, способствующие процессу гидридообразования. В этом случае условия взаимодействия атомов водорода с металлом в объеме будут отличаться от условий проводимого эксперимента разницей давлений водорода.



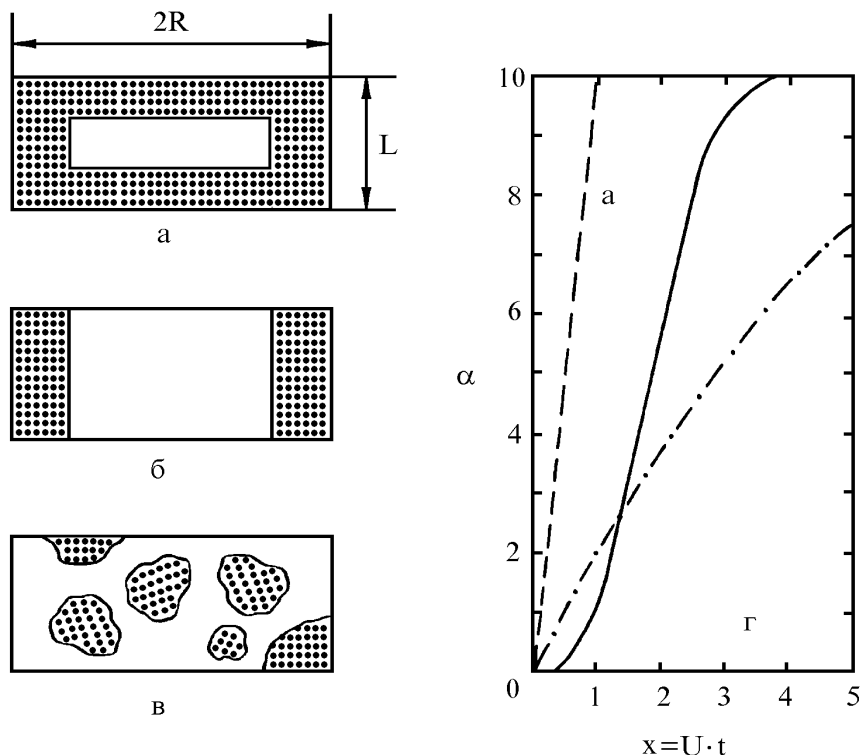


Рис. 1 – Схематическое представление возможных топомеханических форм выделения гидридной фазы (заштрихованные области) в сечении металлического диска с первоначальным радиусом R и толщиной L и зависимость доли прореагировавшего металла α от смещения фронта реакции или времени взаимодействия: *a* – сжимающаяся оболочка; *б* – преимущественная реакция на краях; *в* – объемное зарождение и рост; α – зависимость доли прореагировавшего металла α от смещения фронта реакции или времени взаимодействия для случаев *a*, *б* и *в* [25]

Fig. 1 – Schematic representation of possible topochemical forms of hydride phase separation (shaded areas) in the cross section of a metal disk with the initial radius R and the thickness L and the dependence of the fraction of the reacted metal α on the magnitude of the shift of the reaction front or the time of interaction:

a – compressible shell; *б* – predominant reaction at the edges; *в* – volume nucleation and growth; α – dependence of the fraction of the reacted metal α on the magnitude of the shift of the reaction front or the interaction time for cases *a*, *б*, and *в* [25]

На рис. 1г приведены кинетические кривые, соответствующие трем указанным топомеханическим примерам (то есть сжимающейся оболочке, преимущественной реакции на краях образца и случайному объемному зарождению и росту гидрида) для образца в форме плоского металлического диска и заданной скорости перемещения поверхности раздела. Эти данные показывают важность экспериментального определения топомеханической модели, например, с помощью металлографических наблюдений в исследуемом температурном интервале для данной геометрии образца, поскольку изменения температуры могут повлиять на топомехимию реакции и скорость ее протекания. Примером является кинетическое и морфологическое исследование реакций взаимодействия редкоземельных металлов с водородом в [30]. Предложенная в [25] теоретическая модель объясняет наличие минимума скорости перемещения поверхности раздела в ходе взаимодействия. Металлографические исследования реакций «РЗМ – водород» выявили температурно-индуцированные топомеханические изменения, которые фактически приводят к

наблюдаемым минимумам на кривых «скорость реакции – температура».

Для реакций, контролируемых переносом водорода через пленку гидрида, являющуюся энергетическим барьером для переноса, рассматриваются два случая [25].

В случае хорошо сцепленной утолщающейся пленки последняя сохраняет сплошность и не разрушается в процессе реакции. При этом скорость перемещения поверхности раздела «гидрид – металл» не остается постоянной, а уменьшается с увеличением времени реакции.

Для транспортных процессов, включающих объемную диффузию, в литературе приводится сложный анализ кинетики роста пленки, в частности для реакций окисления [26]. Однако, в отличие от полупроводниковых слоев продуктов окисления, гидриды металлов обладают металлической проводимостью. Кроме того, размер атома водорода гораздо меньше размера других атомов внедрения (кислород, азот и т.д.), что делает возможным свободное проникновение водорода в междоузлия решетки. Поэтому теоретический анализ контролируемого диффузией про-

цесса образования пленки гидрида сводится к диффузионной задаче для единственной незаряженной частицы без учета градиентов внутреннего электрического поля. Решение диффузионной задачи сводится к одному диффузионному уравнению для подвижного водорода, растворенного в решетке гидрида, в отличие от сложной системы дифференциальных уравнений, включающих эффекты внутреннего поля. Упомянутое решение применялось в аналогичной задаче для полупроводниковых пленок оксидов [26]. Тем не менее, даже для этого упрощенного случая, точное решение указанных диффузионных уравнений затруднительно. Дополнительное упрощение достигается при допущении стационарных условий. При этом допущении для диффузионно-контролируемых процессов получают простые аналитические уравнения [26]. Простейшим случаем при этом является плоский лист образца, реагирующий с двух сторон.

Помимо объемной диффузии, к замедлению скорости перемещения поверхности раздела могут привести и другие процессы, лимитируемые переносом (например, диффузия по границам зерен, проникновение по микротрещинам и т.д.), а также другие механизмы (например, изменения полей напряжений, вызванные утолщением пленки гидрида).

В случае пленки гидрида с плохим сцеплением значительное несоответствие решеток продукта реакции и подложки [27] приводит к образованию напряженной пленки гидрида, которая начинает растрескиваться, когда ее толщина превышает некоторое критическое значение [38]. Поскольку через пленку проходит установившийся поток водорода, в данном случае скорость перемещения поверхности раздела остается постоянной (не зависит от времени), даже несмотря на то, что процесс гидрирования контролируется диффузией атомов через слой гидрида.

Зависимость скорости взаимодействия «металл – водород» от давления и температуры рассмотрена в [25, 39]. Для моделей, контролируемых поверхностью раздела, скорость реакции на поверхности раздела «гидрид – металл» лимитируется двумя основными процессами: а) термической эмиссией водорода через фазовую границу, то есть термически индуцированными переходами атомов водорода через межфазный барьер «гидрид – металл»; б) твердофазными превращениями решетки металла в гидридную структуру. Здесь соответствующими количественными трактовками являются термоэмиссия водорода через межфазную границу «металл – гидрид» и твердофазные превращения.

Для механизма гидридообразования, который контролируется стадией фазовых превращений, в работе [40] предложено соответствующее уравнение для скорости перемещения поверхности раздела. Это уравнение выведено в предположении, что скорость роста гидрида пропорциональна степени пересыщения твердого раствора водорода в металле, то есть количеством избыточного водорода, растворенного в

металлической решетке. С количественной точки зрения эта степень пересыщения прямо пропорциональна разности химических потенциалов водорода в пересыщенном твердом растворе и гидриде. Приближение, в котором рассматриваются вероятности фазовых превращений в малых агрегатах частиц, было использовано в [41]. В этой работе предполагалось, что фазовое превращение «металл – гидрид» осуществляется путем структурного изменения небольших атомных агрегатов металла – так называемых единиц структурного превращения. Структурные превращения могут осуществляться обратимо, то есть от структуры металла к гидридной решетке и обратно. Скорость этих структурных превращений пропорциональна скорости перемещения поверхности раздела.

2.3. Влияние давления и температуры

Зависимость скорости взаимодействия от давления и температуры получают в предположении, что обе твердые фазы (то есть металлический твердый раствор и гидрид) на поверхности раздела находятся в равновесии с газовой фазой при заданном давлении. Подробное обсуждение этой модели дано в [41].

Весьма интересной особенностью такого подхода является температурная зависимость скорости взаимодействия. Для определенных систем «металл – водород», в которых растворение водорода осуществляется экзотермически (в α -твердом растворе), изобары (зависимость $\ln U$ от $1/T$) обнаруживают в наиболее общем случае два максимума (рис. 2). Максимум в области низких температур обусловлен конкуренцией двух противоположных тенденций. Во-первых, при повышении температуры обычно увеличивается вероятность преодоления активационного барьера, связанного с фазовым переходом (то есть имеет место обычная зависимость типа Аррениуса). Во-вторых, для экзотермического процесса поглощения повышение температуры приводит к уменьшению среднего содержания водорода, то есть n_H уменьшается с ростом T при определенном давлении водорода, как показано пунктирными кривыми на рис. 2. Этот эффект вызывает снижение скорости превращения с увеличением температуры, что противоположно первой (нормальной аррениусовской) тенденции.

Таким образом, низкотемпературный максимум на кривой $\ln U - 1/T$ можно объяснить совместным действием двух указанных факторов. Высокотемпературный максимум возникает вследствие увеличения вклада члена, отвечающего разложению, который при достаточно высоких температурах становится преобладающим. Последняя тенденция обнаруживается во всех системах «металл – водород» независимо от энергетики процесса растворения водорода, тогда как первый эффект (вызывающий появление низкотемпературного максимума) свойственен только экзотермическому поглощению.



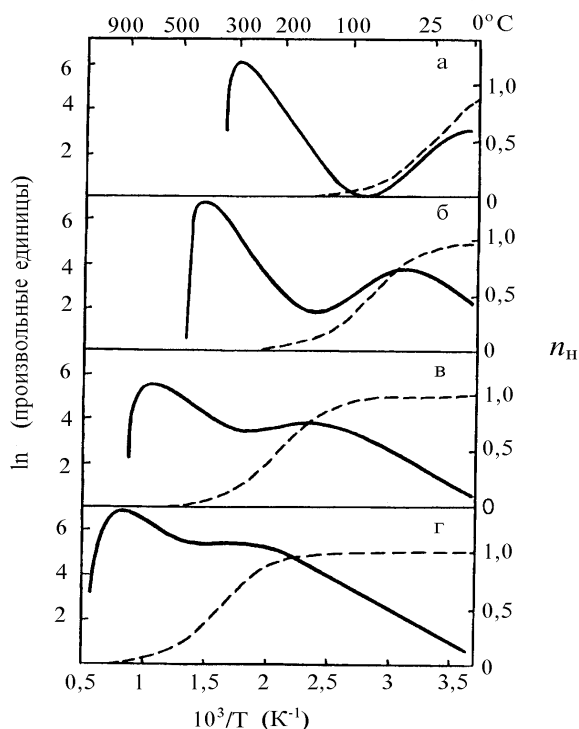


Рис. 2 – Температурная зависимость скорости перемещения поверхности раздела (сплошные кривые) и средней нормированной концентрации водорода в металле n_H (пунктирные кривые): а, б, в, г – температурные зависимости, полученные при последовательном повышении рабочего давления в системе согласно [41]

Fig. 2 – The temperature dependence of the speed of movement of the interface (solid curves) and the average normalized concentration of hydrogen in the metal n_H (dashed curves): а, б, в, г are temperature dependences obtained by successively increasing the operating pressure in the system according to [41]



В моделях, контролируемых диффузионными процессами [25], рассматриваются два различных топочимических случая. Первый из них представляет объемное зарождение и рост гидрида (см. рис. 1б), второй – образование гидридной пленки с защитным покрытием (см. рис. 1а). Для первого случая диффузионно-контролируемый механизм означает, что скорость роста каждого из возникающих зародышей гидридной фазы лимитируется диффузионным потоком атомов водорода, пересекающим твердую матрицу. Эта матрица представляет собой смесь двух твердых фаз – непрореагировавшего металла и образовавшегося гидрида, относительные количества которых изменяются при протекании реакции. Второй случай, образование защитной гидридной пленки, уже обсуждался.

2.4. Модель Пика – Зонненберга

Далее следует остановиться на модели поверхностных процессов, протекающих при взаимодействии водорода с металлом, предложенной Пиком и Зонненбергом [42]. Эта модель основана на идеализированной диаграмме потенциальной энергии, изображенной на рис. 3.

Энергия растворения E_S представляет собой энергию атома водорода в объеме относительно молекулы H_2 в газовой фазе. На рис. 3 энергия показана отрицательной относительно газовой фазы, то есть имеет место экзотермическое поглощение водорода. Водород растворяется до определенной степени во всех металлах, и значение E_S известно для многих металлов и сплавов. Это значение изменяется примерно от -1 эВ для большинства экзотермических

поглотителей и до $+1$ эВ для большей части эндотермических поглотителей водорода. Поэтому указанная модель может быть в равной степени использована как в случае экзотермических, так и эндотермических поглотителей водорода.

Предполагается, что энергия на поверхности будет более отрицательной, чем внутри объема. В случае переходных металлов это различие в энергии может обеспечивать вклад в энергию, требуемую для расширения решетки металла. Узлы поверхности ассоциируются с узлами хемосорбции. Значения соответствующей энергии хемосорбции известны для многих металлов [43] и обычно равны по порядку величины $0,5$ эВ или несколько меньше.

Согласно модели Пика – Зонненберга [42], рассматриваются потоки водорода на поверхность твердого тела и с поверхности (см. на рис. 3). При этом падающий поглощенный поток представляется в виде:

$$f_1 = 2\Gamma S(1 - \Theta)^2, \quad (1)$$

где Γ – поток молекул H_2 , соударяющихся с поверхностью, приходящийся на 1 см^2 за 1 с . Величина прямо пропорциональна давлению водорода P и согласно кинетической теории газов определяется как

$$\Gamma \approx 3,5 \cdot 10^{22} \cdot P (2T)^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь P – давление, измеряемое в торрах; T – абсолютная температура; S – вероятность прилипания частиц к чистой поверхности; Θ – поверхность, по-

крытая водородом. Последняя определяется как доля атомов водорода от общего возможного количества атомов на поверхности. Множитель $(1-\Theta)^2$ соответствует двум пустым поверхностным узлам для хемосорбции атомов в результате диссоциации молекулы водорода. Этот множитель отражает в первом приближении эффект поверхностного покрытия и обычно рассматривается как адекватный для случая слабого взаимодействия между адсорбированными атомами при температуре выше комнатной.

Вероятность прилипания была предметом детальных исследований [44, 45]. Еще Ленгмюр в [46] и Робертс установили, что эффективность хемосорбции при столкновении молекул реагирующего газа H_2 с чистой металлической поверхностью близка к единице ($S \cong 1$). Эти наблюдения подтверждены сравнительно недавно. Поглощение водорода на переходных металлах является неактивируемым или слабо активируемым процессом ($E_C \cong 0$). Высокая реакционная способность переходных металлов объясняется наличием в этих металлах неспаренных d -электронов и их участием в образовании сильных связей [45, 47]. Медь, серебро и золото, которые имеют заполненные d -оболочки, обладают активационным барьером для хемосорбции водорода [45]. Величина этого барьера поглощения водорода на меди равна $2E_C \cong 0,2$ эВ [48].

2.5. Процессы на поверхности

Существует несколько методов определения вероятности прилипания водорода на металле. Наиболее часто используется десорбция при заданной температуре. Примером такого подхода является работа [49], выполненная на Ni. Несмотря на зависимость S от структуры той или иной кристаллографической плоскости, средняя начальная вероятность прилипания (при $\Theta = 0$) порядка единицы.

Другой метод измерения начальной вероятности прилипания, который применяется главным образом в экзотермических поглотителях водорода, применялся Пиком в [50]. В этом методе измеряется электрическое сопротивление образца при его выдержке в водороде. Путем измерения сопротивления можно непосредственно получить значение вероятности прилипания, которое является мерой количества водорода, входящего в объем. Было показано, что вероятность прилипания водорода на Pd [51, 52], Nb [50], Ta [52] и Ni [52] достаточно высока и в некоторых случаях достигает единицы.

Близость S_0 к единице в случае очищенных поверхностей переходных металлов и близость энергии активации E_C к нулю весьма важны для наших исследований, как и данные о вероятности прилипания водорода при наличии на поверхности металла небольшого количества примесей.

Проблемам определения вероятности прилипания водорода на металлах с определенным содержанием примесей посвящены работы [32, 49, 53, 54]. Обычно загрязненность поверхности металла снижает вероятность прилипания водорода. Это подтверждают исследования [49] по адсорбции водорода поверхностями Ni (III) и Ni (II) и по влиянию ранее адсорбированного кислорода на S . В [49] показано, что начальная вероятность прилипания H_2 на поверхности Ni (II) равна 0,96 для чистого Ni и уменьшается до нуля под влиянием ранее адсорбированного кислорода при его покрытии в 0,5 монослоя. В случае грани Ni (III) начальная вероятность прилипания умень-

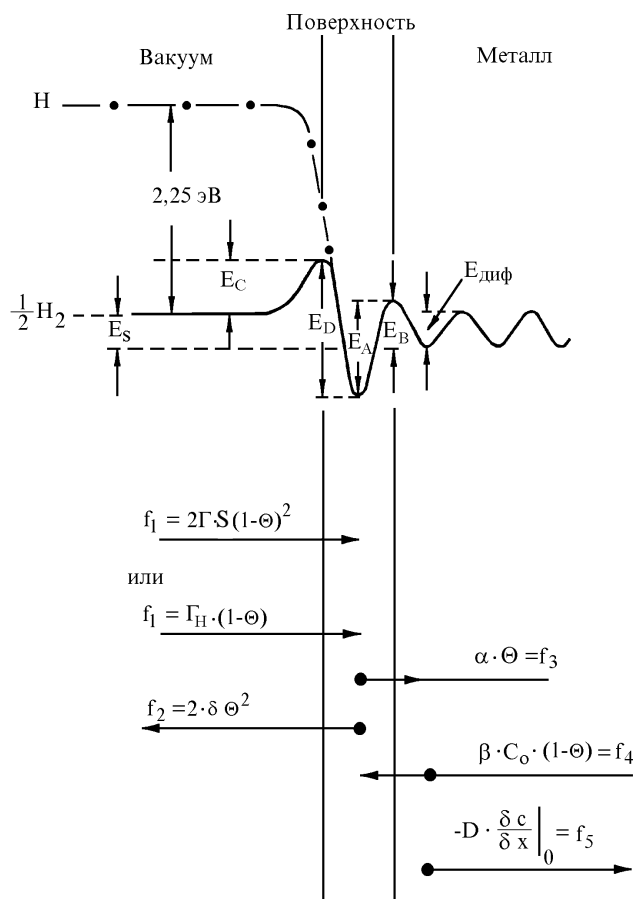


Рис. 3 – Диаграмма потенциальной энергии для атомарного и молекулярного водорода на поверхности металла [42]
 Fig. 3 – Potential energy diagram for atomic and molecular hydrogen on the metal surface [42]

В этой модели вероятность прилипания водорода к металлу играет решающую роль. Вероятность прилипания S – это вероятность того, что молекула водорода, столкнувшись с поверхностью, диссоциирует, и образовавшиеся атомы водорода прилипнут к поверхности металла в узлах решетки, соответствующих хемосорбции атомов. Эта величина является термически активируемой [43]:

$$S = S_0 e^{-\frac{2E_C}{kT}} \quad (3)$$

Соответствующая энергия активации процесса диссоциации E_C приведена на рис. 3.

шается от 0,25 до нуля после некоторого начального увеличения при 0,25 монослоя кислорода. По данным [49], конечная вероятность диссоциации молекул водорода существует даже при заполненных узлах адсорбции. Этот факт указывает на то, что активационный барьер для диссоциации молекулы водорода определяется уже имеющимися на поверхности металла атомами кислорода.

Ко и Медикс показали, что на чистой поверхности Mo (100) водород легко хемосорбируется до насыщающего покрытия [53]. Это указывает на неактивируемый характер хемосорбции. В то же время не было обнаружено адсорбции водорода на поверхность того же образца молибдена, если его поверхность была покрыта одним монослоем кислорода либо углерода. Это соответствует верхнему пределу вероятности прилипания водорода 10^{-5} .

Установлено, что выдержка поверхности молибдена в атмосфере водорода приводит к существенной хемосорбции водорода. Таким образом, барьер активации диссоциативной хемосорбции водорода определяется покрытием поверхности кислородом или углеродом.

В случае Fe аналогичные исследования были предприняты Бензингером и Медиксом в [54]. Показано, что покрытие углеродом 0,45 монослоя на поверхности Fe (100) уменьшает вероятность прилипания водорода до такой степени, что адсорбция водорода не обнаруживается. Более того, результаты, полученные этими учеными, свидетельствуют о том, что, хотя поглощение водорода затруднено углеродом, энергия связи водорода с поверхностью практически не подвержена влиянию углерода. Это связано с тем, что барьер диссоциации водорода определяется уже имеющимся слоем углерода.

На основе расчета электронной структуры адсорбированных электроположительных и электроотрицательных атомов Нерсков и др. уже пришли к выводу, что барьер для диссоциации водорода может создаваться имеющимися на поверхности электроотрицательными атомами, которые экранируют влия-

ние неполностью заполненных *d*-зон [47]. Протяженность такой экранировки может быть оценена примерно расстоянием между двумя ближайшими соседями. Именно это объясняет, почему менее чем один монослой электроотрицательных атомов уже достаточен для подавления вероятности прилипания водорода [47, 49, 55].

2.6. Энергия активации диссоциации водорода на поверхности

Существует несколько методов измерения энергии активации диссоциации газа на поверхности. Один из этих методов, основанный на использовании методики молекулярного пучка, применяли для определения барьера активации, связанного с хемосорбцией водорода на меди [51]. Однако, по видимому, не было проведено ни одного измерения на поверхности, покрытой известным количеством загрязнений.

Второй метод основан на изучении угловой зависимости как потока, так и скорости молекул водорода, десорбируемых из поверхности металлов [56, 57]. Этот метод применяли для изучения влияния серы на Pd, метод показал существование барьера активации для хемосорбции водорода, обусловленного (серным) покрытием [57].

Энергия активации диссоциации водорода на определенной поверхности может быть также рассчитана с помощью измерения проникновения водорода в виде функции от температуры при низких величинах потока, когда поток проникновения выражается как $I_H = S \Gamma$. Такие измерения были выполнены в [58–61] и в [54], результаты приведены в табл. 1. Лившицем определены три значения энергии активации для Pd в зависимости от степени чистоты поверхности. В случае тщательно выполненной очистки было найдено, что вероятность прилипания водорода близка к единице [62]. Этот результат показывает, что вероятность прилипания, измеренная с помощью поверхностных методик, применима в равной мере и к процессам растворения водорода в металлах.

Таблица 1

Энергия активации диссоциации молекулы водорода на поверхности, определенная методом измерения проникновения водорода при низких потоках

Table 1

The activation energy of dissociation of the hydrogen molecule on the surface determined by measuring the penetration of hydrogen at low flows

	Pd [58, 62]	Fe [60]	Ni [59]	Nb [61]
$2E_c$, эВ	0; 0,45; 0,55	0,45	0,87	0,63

Очевидно, изложенное применимо к случаю наличия на поверхности металла примесного покрытия в количестве только до одного монослоя. Для более толстых примесных слоев рассматриваются другие факторы, такие как диссоциация и хемосорбция на внешней поверхности, а также прохождение атомов

через примесный слой путем диффузии или имплантации, возможно также через слой границы раздела. При более толстых примесных покрытиях узлы хемосорбции могут отсутствовать.

Далее, в соответствии с [42], рассмотрим определение других потоков.

Поток десорбирующегося водорода (см. рис. 3)

$$f_2 = 2\delta\Theta^2, \quad (4)$$

где δ – постоянная скорости процесса, составляющая

$$\delta = \delta_0 e^{-\frac{2E_D}{kT}}. \quad (5)$$

E_D – энергия активации десорбции в расчете на атом водорода.

Предэкспоненциальный множитель

$$\delta_0 = 10^{13} C_m^{2/3} [\text{ат.}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}], \quad (6)$$

где C_m – атомная плотность металла. Члены Θ^2 и $2E_D$ показывают, что при десорбции два атома водорода должны связаться в молекулу на поверхности, и поверхностная, а не объемная концентрация Θ определяет поток водорода из металла.

Поток с поверхности в объем металла

$$f_3 = \alpha\Theta. \quad (7)$$

Здесь α – постоянная скорости

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\frac{2E_A}{kT}}, \quad (8)$$

и по аналогии с δ_0

$$\alpha_0 = 10^{13} C_m^{2/3} [\text{ат.}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}]. \quad (9)$$

Этот поток пропорционален поверхностному покрытию Θ , на что указывает тот факт, что в объем входят отдельные атомы водорода, а не молекулы. Поток из объема к поверхности

$$f_4 = \beta(1-\Theta)C_0, \quad (10)$$

где C – концентрация водорода, ат./см³; C_0 – значение этой величины непосредственно под поверхностью. Постоянная скорости

$$\beta = \beta_0 e^{-\frac{2E_A}{kT}}. \quad (11)$$

Предэкспоненциальный множитель

$$\beta_0 \cong 10^{13} C_m^{-1/3} [\text{см}\cdot\text{с}^{-1}]. \quad (12)$$

Множитель $(1 - \Theta)$ по размерности отличается от величин α_0 и β_0 . Множитель $(1 - \Theta)$ показывает, что

на поверхности должен быть один пустой узел для того, чтобы диффундирующий атом водорода мог достичь поверхности.

Рассматривается также [42] поток водорода в объем, который имеет место из-за градиента концентрации. Этот поток описывается законом Фика и на поверхности ($X = 0$) составляет

$$f_5 = -D \left. \frac{\partial C}{\partial X} \right|_{X=0}. \quad (13)$$

В результате получено уравнение для равновесной концентрации водорода, выражающее закон Сивертса, так как, согласно рис. 3, $E_B - E_A + E_D - E_C = -E_S$ и величина Γ пропорциональна давлению водорода P . Важным аспектом этого уравнения является то, что равновесная концентрация C не зависит от каких-либо барьеров на поверхности. Эта концентрация является объемным свойством материала и должна зависеть только от E_S , тогда как поверхностные барьеры могут влиять только на скорость, с которой достигается равновесие.

Кинетика поглощения металлами атомарного водорода описана в [42]. При поглощении атомарного водорода достаточно рассмотреть только падающий поток f_1 , поскольку поток f_2 содержит молекулы. Этот падающий поток записывается в виде:

$$f_1 = \Gamma_H (1 - \Theta), \quad (14)$$

где Γ_H – поток атомов водорода, приходящийся на площадь поверхности 1 см² в 1 с.

Предполагается, что атомарный водород имеет коэффициент прилипания, равный единице, то есть низкоэнергетические атомы водорода, падающие на поверхность, попадают непосредственно в узлы хемосорбции, если они не заполнены. Такое поведение подтверждено экспериментально Лившицем в [58–62]. Атомы с более высокой энергией могут проходить поверхность даже при высоком заполнении водородом или высоком покрытии примесями и размещаются внутри объема. С учетом таких предпосылок в [42] было получено выражение для квазиравновесной концентрации атомарного водорода.

Как показано в [42], две причины приводят к различию между взаимодействием атомарного и молекулярного водорода с металлом. Первой и по существу наиболее важной причиной является то, что атомарный водород не чувствует барьеров потенциальной энергии на поверхности.

В частности, любые барьеры для хемосорбции на поверхности неэффективны для поступающего атомарного водорода, но они весьма эффективно затрудняют десорбцию молекулярного водорода. Это приводит к асимметрии потоков приходящего и уходящего водорода и, как следствие, к увеличению концентрации водорода в объеме металла по сравнению с той, которая достигается в случае потока мо-

лекулярного водорода той же величины. Таким образом, в случае потока атомарного водорода равновесная концентрация не является исключительно объемным свойством, как в случае потока молекул, а зависит от потенциальных барьеров на поверхности.

Если считать поверхностную концентрацию водорода Θ низкой, что имеет место при умеренно высоких температурах и относительно низких давлениях, то из соответствующих кинетических уравнений можно получить соотношение между равновесной концентрацией C_{H_2} при данном давлении H_2 и концентрацией C_H в случае потока атомарного водорода той же величины:

$$\frac{C_H}{C_{H_2}} = S^{-1/2}. \quad (15)$$

Концентрация, полученная в случае потока атомарного водорода, превышает концентрацию, полученную в случае потока молекул, так как вероятность прилипания молекулярного водорода на поверхности значительно меньше. Величина энергии активации E_C процесса диссоциации, равная 0,2 эВ, приводит к увеличению равновесной концентрации частиц в 100 раз при 500 К.

Однако для чистых поверхностей вероятность прилипания весьма близка к единице, и диссоциация молекулярного водорода не является активируемой. При этом практически нет различия между молекулярным и атомарным водородом на поверхности.

Следовательно, активационный барьер для хемосорбции водорода образуется, когда на поверхности металла имеются примеси. Именно тогда наблюдается значительное различие в поведении атомарного и молекулярного водорода.

Другая причина различий в особенностях взаимодействия с металлами атомарного и молекулярного водорода, даже в случае поверхностей, свободных от примесей и имеющих вероятность прилипания, равную единице, состоит в том, что для прилипания атомарного водорода требуется только один свободный узел на поверхности, в то время как для молекулярного водорода требуются два. Это отражается в множителях $(1-\Theta)$ и $(1-\Theta)^2$ в уравнениях (1) и (14) соответственно и становится существенным при высоких значениях покрытия водородом, то есть при сравнительно низких температурах и/или высоких потоках приводит к следующему выражению для отношения соответствующих концентраций:

$$\frac{C_H}{C_{H_2}} = (1-\Theta)^{-1/2}. \quad (16)$$

В заключение следует отметить весьма ограниченное число литературных данных, относящихся к кинетике и механизму взаимодействия атомарного водорода с металлами.

3. Особенности подготовки экспериментальных образцов и методика их исследования при изучении систем «атомарный водород – металл»

Экспериментальное изучение скорости реакций «металл – газ» прежде всего необходимо для выяснения механизма соответствующего химического превращения. В то же время для получения наиболее полных сведений о механизме процесса требуется комплекс данных, полученных с помощью различных взаимодополняющих экспериментальных методов. Некоторые методики измерения скорости гидрирования дают также информацию о различных параметрах реакции (в частности, о стадийности превращений) и позволяют наряду с методиками исследования природы продуктов взаимодействия подтвердить те или иные модели теоретической трактовки реакций взаимодействия. В настоящем разделе описываются особенности методов исследования взаимодействия с металлами высокоактивных нейтральных атомов водорода, обладающих избыточной потенциальной энергией, не превышающей порога имплантации. При исследовании скоростей реакций «металл – водород» требуется проведение очень быстрого во времени анализа на содержание водорода и осуществление эксперимента при низких давлениях газа для уменьшения частоты соударений частиц. Как известно, одним из наиболее доступных способов исследования плазмохимических реакций при взаимодействии атомарного водорода с твердым телом является метод плазмохимической термogravиметрии.

3.1. Предварительная подготовка образцов

Для проведения экспериментов особенно важно было подготовить образцы металлов и реакционную систему.

Образцы металлов готовят многократной обработкой в электродуговой печи в атмосфере аргона спектральной чистоты. После гомогенизирующего отжига при 1 273 К в течение 60 часов в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па из образцов вырезают середину и прокатывают в настольных валках в кассете из стали 65 Г до толщины $25 \div 30$ мкм. После этого полученные фольги отжигают при 1 073 К в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па в течение одного часа. Между указанными стадиями изготовления образцов проводят ультразвуковую очистку поверхности металлов на установках УЗДН-1, У4.2 и Metazon-60 (частота колебаний 22/44 кГц и 50 кГц соответственно). Ультразвуковые колебания, возбуждаемые в жидкости, в которую помещен образец, способствуют высокоэффективной очистке ее поверхности. При кавитации наблюдаются значительные колебательные ускорения, возникающие в жидкости. Кавитация, то есть образование и «захлопывание» полостей в жидкости, имеет место при достаточно высокой мощности ультразвуковых колебаний. Соответствующие полости заполняются насыщенным паром жидкости. При «захлопывании» полостей давление в

них резко возрастает, что приводит к образованию импульсов сжатия. Для предотвращения оседания взвешенного раствора загрязнений на поверхности образцов последние извлекаются из моющей жидкости без выключения установки и обдуваются воздухом для ускорения испарения с поверхности органических растворителей.

3.2. Реакционная система

Устойчивая воспроизводимость экспериментальных результатов в значительной мере зависит от обработки внутренней поверхности кварцевого реактора. Целью такой обработки является достижение минимального значения и стабильности коэффициента рекомбинации атомов водорода на стенках системы. Для достижения этого используют различные способы обработки стенок. На основании литературных данных и накопленного опыта предлагается применять следующую обработку внутренней поверхности кварцевого системы. После изготовления реактора его промывают ацетоном и раствором хромовой кислоты. Затем стенки реактора промывают в течение 10 ÷ 15 мин 10 %-ным раствором плавиковой кислоты либо концентрированной азотной. Последующая доработка стенок системы сухим азотом, активированным в зоне ВЧ-разряда, приводит к высушиванию стенок, что сокращает время подготовки к проведению опытов. После этого система промывается водородом путем многократной откачки до предельного разрежения с последующим напуском газа. Затем в реакторе зажигается разряд, и его стенки длительное время подвергаются очистке в водородной плазме.

ме. В результате адсорбционные слои все более насыщаются водородом, и их состав во время опытов изменяется незначительно.

3.3. Аналитические методы

Поверхность образцов исследуют с помощью метода Оже-электронной спектроскопии. Образцы подвергают аргонному травлению. В течение 5 мин и 10 мин толщина распыляемого слоя составляет 35 нм и 70 нм соответственно. Для получения статистической достоверности информации анализ проводят расфокусированным пучком электронов диаметром 100 мкм, глубина выхода Оже-электронов в среднем составляет до 1,5 нм.

Топографию поверхности образцов можно исследовать методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе. Рентгеновский фазовый анализ проводят на установках ДРОН с CuK_α -излучением по стандартным методикам. Микротвердость образцов до и после гомогенизирующего отжига измеряют с помощью прибора ПМТ-3.

3.4. Метод плазмохимической термогравиметрии

Гетерогенные реакции, протекающие в водородной плазме без электродного тлеющего разряда, обусловлены взаимодействием твердого тела с рядом активных частиц. Это атомы водорода Н, возбужденные атомы водорода H^* , ионы H_2^+ , возбужденные молекулы H_2^* , протоны H^+ , а также метастабильные комплексы H_x^* (рис. 4).

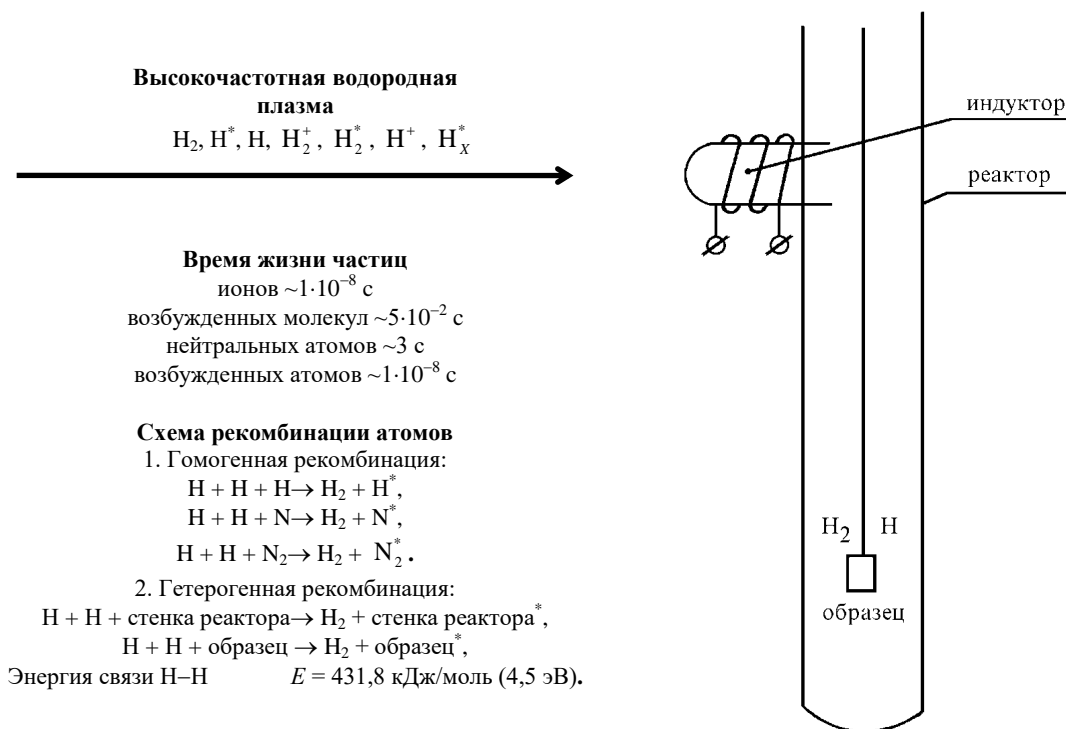


Рис. 4 – Получение атомарного водорода в плазме тлеющего разряда

Fig. 4 – Production of atomic hydrogen in glow discharge plasma

Вклад каждой из указанных частиц в общую скорость взаимодействия трудно идентифицировать при проведении процесса в самом источнике плазмы. Одним из важнейших параметров, характеризующих особенности поведения той или иной частицы, является «время жизни частицы». Самой долгоживущей частицей в водородной плазме, после молекулы H_2 , является атом водорода, время жизни которого составляет ~ 3 с. Как показал еще Вуд, атомы водорода можно в больших количествах откачать из зоны разряда и перенести на некоторое расстояние прежде, чем произойдет их рекомбинация [40, 41].

Это свойство атомарного водорода легло в основу конструкции, используемой в экспериментах микровесовой вакуумной плазмохимической установки, в которой исследуемый образец металла размещается на расстоянии >15 см от источника плазмы (см. рис. 4). При этом атомарный водород к образцу подается диффузионным методом.

3.5. Экспериментальная установка

Микровесовая вакуумная плазмохимическая установка предназначена для изучения кинетики взаимодействия атомарных и молекулярных газов с твердыми телами (металлы, тугоплавкие и композиционные материалы) методом термогравиметрии с плавным изменением температуры до 1800 К: диапазон давлений – $1-1 \cdot 10^5$ Па; чувствительность весов – $5 \cdot 10^{-6}$ г.

Эта установка отличается сочетанием возможности проведения эксперимента как в замкнутом объеме, так и в потоке газовой фазы при воздействии на исследуемый материал как молекулярных, так и атомарных газов. Метод термогравиметрии позволяет с высокой точностью непрерывно определять не только массу образца, но и скорость ее изменения в ходе процесса [25, 26].

Основной особенностью установки является: возможность регулирования мощности ВЧ-генератора, что позволяет с большой точностью изменять степень атомизации газовой фазы (от 0 до 25 %) [63–83].

Принципиальная схема микровесовой вакуумной установки приведена на рис. 5. Вакуумная система выполнена из стекла и кварца. Узлы оборудования соединены с системой металлостеклянными спаями. Разрежение $1 \cdot 10^{-5}$ Па достигается при помощи вакуумного поста, соединенного с системой через ловушку с жидким азотом.

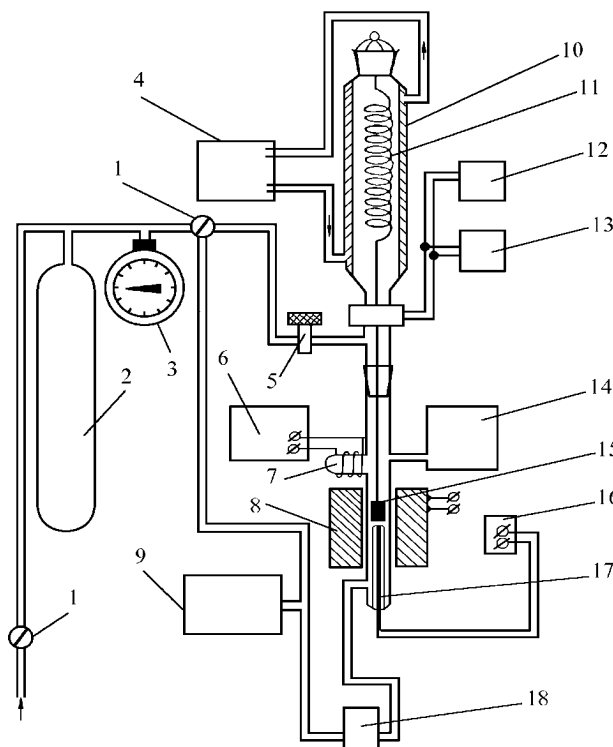


Рис. 5 – Принципиальная схема установки:

- 1 – вакуумный кран; 2 – резервуар с чистым газом; 3 – манометр; 4 – жидкостный термостат; 5 – игольчатый натекатель; 6 – комплекс приборов, обеспечивающих атомизацию газа (ВЧ-генератор, частотомер, устройство для регулировки и поддержания стабильной мощности генератора); 7 – индуктор; 8 – электропечь; 9 – вакуумный пост; 10 – термостатирующая рубашка; 11 – кварцевая спираль; 12 – самописец; 13 – источник питания; 14 – система измерения давления и степени атомизации; 15 – образец; 16 – система, позволяющая с заданной скоростью изменять температуру; 17 – платиновая термопара; 18 – азотная ловушка

Fig. 5 – Schematic diagram of the installation:

- 1 – vacuum tap; 2 – clean gas tank; 3 – manometer; 4 – liquid thermostat; 5 – needle leak; 6 – a set of devices providing gas atomization (HF generator, frequency meter, device for adjusting and maintaining a stable generator power); 7 – inductor; 8 – electric furnace; 9 – vacuum post; 10 – thermostatic jacket; 11 – quartz helix; 12 – recorder; 13 – power supply; 14 – system for measuring pressure and degree of atomization; 15 – sample; 16 – a system that allows to change the temperature with a given speed; 17 – platinum thermocouple; 18 – nitrogen trap

Давление газа в системе контролируется мембранным манометром, а также ионизационно-термопарным вакуумметром. Пересчет показаний термопарного манометра на давления соответствующих газов производится с помощью таблиц, составленных при использовании в качестве эталона манометра Мак-Леода. В системе предусмотрена емкость для запаса очищенного газа при атмосферном давлении. Регулировка рабочего давления осу-

ществляется с помощью игольчатого натекателя, позволяющего поддерживать необходимое давление газа в системе.

Атомизация газов в рабочем объеме проводится в безэлектродном разряде ВЧ-генератором мощностью 200 Вт. Индуктор размещается на расстоянии более 15 см от экспонируемого образца на боковом рукаве реактора. Конструкция генератора позволяет плавно изменять рабочую частоту в пределах 1^{-10} МГц и мощность выходного каскада. Изменение мощности в свою очередь дает возможность получать газы с разной степенью атомизации. Защита от высокочастотного излучения осуществляется экранированием индуктора заземленным кожухом из медной сетки. Концентрация атомов газа определяется с помощью манометра Вреде.

Регистрация массы образца основана на изменении длины кварцевой спирали, помещенной в термостат реакционного сосуда, которая измеряется автоматическим датчиком (микровесы типа Мак-Бена). Спираль термостатируется водяной рубашкой с точностью до 0,1 К. В соответствии с [27, 28] датчик выполнен в виде флажка, укрепленного на кварцевой нити. Отклонение нити от положения равновесия вызывает изменение освещенности фотоспротивления и появление тока разбаланса, который подается на компьютер.

Представляют интерес две области применения описанной установки:

- 1) поиск и идентификация промежуточных твердых фаз с целью определения, является ли исследуемая реакция простой или имеет место последовательность стадий твердофазных превращений;
- 2) распознавание последовательности состояний, через которые проходит конечная твердая фаза – эти состояния могут оставаться незамеченными, если кинетика реакции исследуется по выделенному или поглощенному объему газа.

Условием получения устойчиво воспроизводимых результатов является комплекс факторов: высокая стабильность частоты и мощности разряда, давления в реакторе, температуры, а также предъявляемые жесткие требования к чистоте водорода. В экспериментах используют водород, полученный из твердого источника на основе интерметаллида LaNi_5 , пропущенный через циркониевый геттер, нагретый до 1 073 К. Скорость подачи газа соответствует пре-

быванию водорода в зоне геттера в течение 15 минут. Для определения концентрации водорода в образцах после гидрирования проводят дегидрирование «in situ» при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ Па с плавным подъемом температуры до 1 673 К при параллельном наблюдении за изменением давления в реакторе и массы образца.

3.6. Кинетический метод исследования гидридообразования в переходных металлах

Процесс образования металлических гидридов в молекулярном водороде включает в себя несколько активируемых стадий (рис. 6). К поверхностным стадиям относятся диссоциативная хемосорбция и переход атомов водорода из адсорбированного состояния в абсорбированное. Диффузионные процессы включают перенос водорода через защитные поверхностные слои, пленку образовавшегося гидрида и реагирующий металл. Эти процессы контролируются объемной диффузией и диффузией по границам зерен. Образование гидридной фазы заключается в зародышеобразовании, росте зерен и твердофазных превращениях. Относительный вклад каждой из этих стадий в скорость образования гидрида в ходе реакции изменяется. Лимитирующее влияние поверхностных и диффузионных процессов на скорость реакции не позволяет непосредственно изучать процесс взаимодействия металла с водородом. Для определения механизма взаимодействия водорода с гидридообразующими металлами предлагается кинетический метод исследования, который позволяет непосредственно по кинетическим кривым фиксировать момент образования соответствующих фаз и оценивать с помощью термогравиметрии содержание в них водорода.

Для исключения лимитирующего влияния поверхностных процессов на скорость реакции взаимодействия водорода с металлом используется атомизированный водород. Атомы водорода безактивационно переходят из газовой фазы в приповерхностные слои металла. Таким образом, для атомарного водорода процесс «растворения» в металле всегда безактивационный, даже для тех металлов, в которых молекулярный водород растворяется эндотермически.



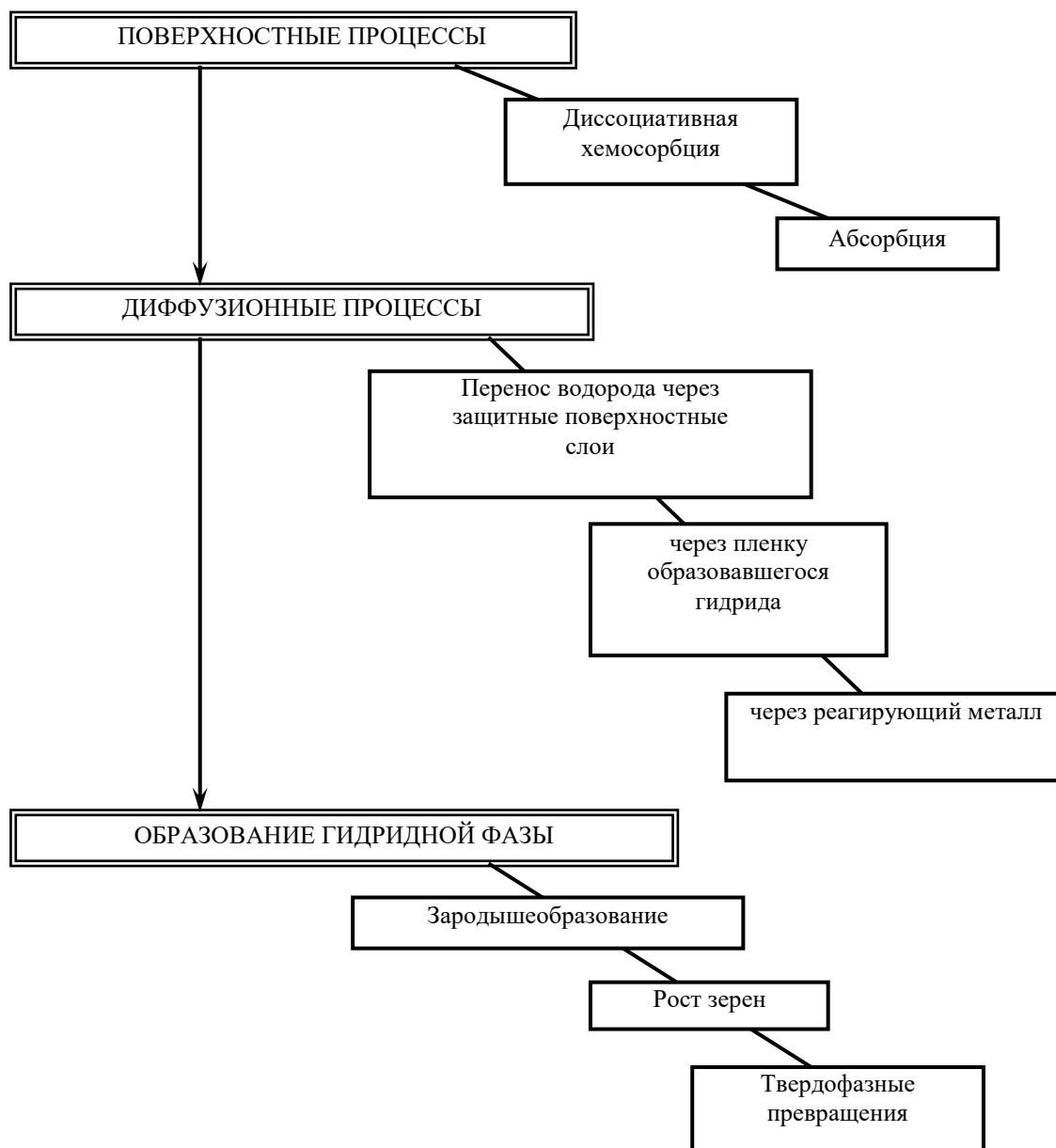


Рис. 6 – Схема механизма взаимодействия молекулярного водорода с гидридообразующими переходными металлами
Fig. 6 – Diagram of the interaction mechanism of molecular hydrogen with hydride-forming transition metals

С целью уменьшения влияния на скорость гидрирования металлов диффузионных процессов в металле и эмиссии водорода через межфазную границу «металл – гидрид» в эксперименте используют металлические фольги толщиной $25 \div 30$ мкм. Поскольку для гидридообразующих *d*-металлов коэффициенты диффузии водорода весьма высоки, диффузия водорода через образцы толщиной $25 \div 30$ мкм не может быть стадией, лимитирующей скорость процесса. По этой причине в образцах не возникает градиента концентрации водорода, что сводит к минимуму влияние межфазных границ «металл – гидрид».

Таким образом, суть кинетического метода заключается в том, что исключение лимитирующего

влияния поверхностных и диффузионных процессов на скорость гидридообразования при использовании атомарного водорода и металлической фольги позволяет непосредственно по кинетическим кривым взаимодействия «металл – водород» фиксировать момент образования соответствующих фаз и оценивать с помощью термогравиметрии содержание в них водорода, а также изучать влияние различных параметров на скорость взаимодействия и образования гидридных фаз.

Предлагаемый методический подход (рис. 7) позволяет непосредственно по кинетическим кривым изучать особенности реакций взаимодействия водорода с металлом.

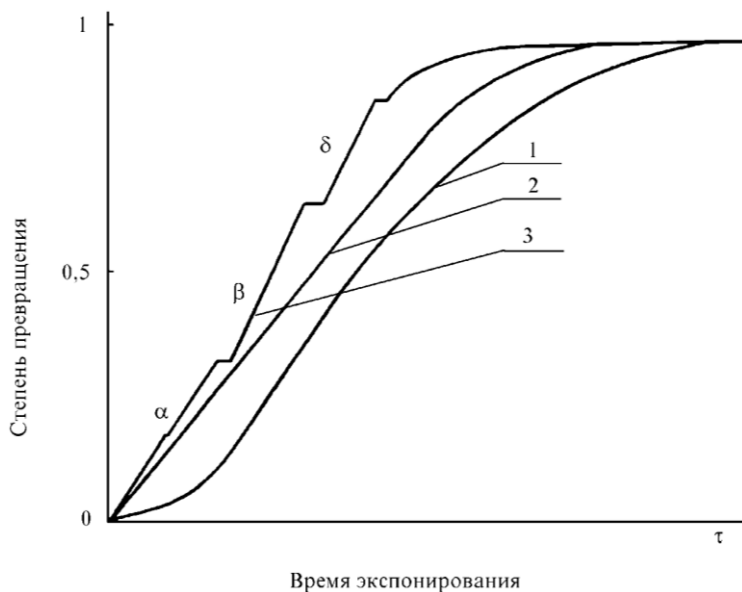


Рис. 7 – Изменение формы кинетических кривых гидрирования образцов Zr в различных средах при различных состояниях водорода:

1 – P= 0,1 МПа, в H₂, компактный образец; 2 – P= 25 Па, в водородном ВЧ-разряде, компактный образец; 3 – P= 25 Па, в водородном ВЧ-разряде, фольга

Fig. 7 – Changes in the shape of the kinetic curves of the hydrogenation of Zr samples in various media under different states of hydrogen:

1 – P = 0.1 MPa, in H₂, compact sample; 2 – P = 25 Pa, in an HF hydrogen discharge, compact sample; 3 – P = 25 Pa, in an HF hydrogen discharge, foil

Кривая 1 соответствует процессу взаимодействия циркония с молекулярным водородом (в случае объемного выделения гидридной фазы). Как видно на рис. 7, начальный участок кривой имеет индукционный период, обусловленный процессами на поверхности металла. Далее кривая приобретает параболическую форму, определяемую преобладающим влиянием диффузионных процессов. Экспонированию компактного образца в атомарном водороде отвечает кривая 2, которая не имеет индукционного периода, что обусловлено использованием атомов водорода. Однако далее процесс взаимодействия, как и согласно кривой 1, определяется скоростью диффузии водорода в компактном образце. Только выдержка в атомарном водороде фольги металла вместо компактного образца позволяет избежать возникновения градиентов температуры и массы в объеме образца и устранить лимитирующее влияние поверхностных и диффузионных процессов на скорость взаимодействия «водород – металл» (кривая 3) и позволяет наблюдать непосредственно процессы твердофазных превращений в металле.

4. Заключение

Все основные направления развития энергетики предполагают или уже реализуют применение водорода. При этом особенно важно его влияние на металлы. В работе проведен литературный обзор особенностей взаимодействия водорода с металлами. Рассмотрены современные методы экспериментальных исследований гетерогенных реакций, топочимия реакций «металл – водород», зависимость скорости взаимодействия от давления и температуры, обсуждены модели поверхностных процессов, протекающих при взаимодействии водорода с металлом.

Кроме того, обсуждались методы определения вероятности адсорбции водорода на поверхности

металла, методы измерения энергии активации диссоциации молекулы водорода на поверхности.

Показано, что процесс взаимодействия металлов с молекулярным водородом включает в себя несколько активируемых стадий. Относительный вклад каждой из этих стадий в скорость образования гидроксида в ходе реакции изменяется. Лимитирующее влияние поверхностных и диффузионных процессов на скорость реакции не позволяет непосредственно изучать процесс взаимодействия металла с водородом.

Впервые для определения механизма взаимодействия водорода с гидридообразующими металлами предложен кинетический метод исследования. Это метод плазмохимической термогравиметрии, используемый для исследования гетерогенных реакций, протекающих в водородной плазме безэлектродного тлеющего разряда. Метод позволяет непосредственно по кинетическим кривым фиксировать момент образования соответствующих фаз и оценивать с помощью гравиметрии содержание в них водорода. Кроме того, описаны особенности подготовки реактора, экспериментальных образцов и методика их исследования при изучении систем «атомарный водород – металл».

Список литературы

- [1] Кривоглаз, М.А. Растворимость в упорядочивающихся сплавах. I / М.А. Кривоглаз // Журн. техн. физ. – 1954. – Т. 24. – Вып. 6. – С. 1077–1089.
- [2] Кривоглаз, М.А. Растворимость в упорядочивающихся сплавах. II / М.А. Кривоглаз // Физ. мет. и металловед. – 1955. – Т. 1. – Вып. 3. – С. 393–403.
- [3] Френкель, Я.И. Статистическая физика / Я.И. Френкель. – Москва: Изд-во АН СССР, 1938.
- [4] Матысина, З.А. Влияние давления на растворимость в упорядочивающихся сплавах /

З.А. Матысина // Укр. физ. журн. – 1969. – Т. 14. – № 10. – С. 1638–1642.

[5] Матысина, З.А. Влияние объемных эффектов на растворимость в упорядочивающихся сплавах / З.А. Матысина, Э.А. Матысина // Укр. физ. журн. – 1969. – Т. 14. – № 10. – С. 1643–1646.

[6] Матысина, З.А. Влияние объемных эффектов на растворимость в упорядоченных сплавах внедрения / З.А. Матысина // Изв. вузов СССР. Физика. – 1971. – № 10. – С. 89–93.

[7] Матысина, З.А. Влияние давления на растворимость атомов внедрения в упорядочивающихся сплавах / З.А. Матысина // Укр. физ. журн. – 1972. – Т. 17. – № 1. – С. 9–13.

[8] Вяткин, А.Ф. Влияние магнитного упорядочения на растворимость водорода в чистом никеле / А.Ф. Вяткин [и др.] // Журн. физ. хим. – 1983. – Т. 57. – № 2. – С. 419–422.

[9] Швецов, Н.И. Коэффициенты диффузии, проникновения и растворимости водорода в железо – никелевых сплавах / Н.И. Швецов [и др.] // Физика металлов и их соединений. Свердловск. – 1974. – Вып. 1. – С. 3–9.

[10] Шаповалов, В.И. Об аномалии растворимости водорода в ферромагнитных металлах вблизи температуры Кюри / В.И. Шаповалов, Л.В. Бойко // Физ. мет. и металловед. – 1983. – Т. 55. – Вып. 5. – С. 1220–1221.

[11] Nishizawa, T. Thermodynamic analysis of solubility and miscibility gap in ferromagnetic alpha iron alloys / T. Nishizawa [and et al.] // Acta Metallurg. – 1979. – Vol. 27. – No. 5. – P. 817–828.

[12] Takayama, J. Effect of magnetic transition on the solubility of alloying elements in BCC iron of FCC cobalt / J. Takayama [et al.] // Trans. Jap. Instit. Met. – 1981. – Vol. 22. – No. 5. – P. 315–325.

[13] Miodownic, A.P. The effect of magnetic transformations on phase diagrams / A.P. Miodownic // Bull. Alloys. Phase Diagrams. – 1982. – Vol. 2. – No. 4. – P. 406–412.

[14] Загинайченко, С.Ю. Растворимость атомов внедрения в упорядочивающихся сплавах с гексагональными структурами типами АВ и АВ₃ / С.Ю. Загинайченко, З.А. Матысина // Упорядочение атомов и свойства сплавов. – Киев: Наукова думка, 1979. – С. 218–222.

[15] Матысина, З.А. Растворимость и атомный порядок в сплавах внедрения с гексагональной решеткой / З.А. Матысина, С.Ю. Матысина // Физика твердого тела и металлофизика. – Алма-Ата. – 1979. – Т. 1. – С. 116–118.

[16] Матысина, З.А. Атомный порядок и свойства сплавов / З.А. Матысина. – Днепропетровск: Изд. ДГУ, 1981. – 112 с.

[17] Загинайченко, С.Ю. Примесь внедрения в сплавах структуры В8₁ и В₃₁ / С.Ю. Загинайченко [и др.] // Физ. мет. и металловед. – 1982. – Т. 54. – Вып. 4. – С. 636–643.

[18] Загинайченко, С.Ю. Растворимость и корреляция в сплавах со структурой В₁₉ / С.Ю. Загинайченко [и др.] // Изв. вузов СССР. Физика. – 1982. – № 1. – С. 17–24.

[19] Кривоглаз, М.А. Влияние образования комплексов на растворимость атомов в кристаллах / М.А. Кривоглаз // Физ. мет. и металловед. – 1984. – Т. 7. – вып. 6. – С. 1057–1062.

[20] Jons, T.G. Solubility of hydrogen in solid Ni-Co and Ni-Cu alloys / T.G. Jons, R.D. Pehlke // Met. Trans. – 1971. – Vol. 2. – No. 9. – P. 2655–2663.

[21] Mc Quillan, A.D. Interpretation of hydrogen solutions in early transition metals / A.D. Mc Quillan // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 53. – No. 1. – P. 151–164.

[22] Jones, D.W. Correlation between magnetic susceptibility and hydrogen solubility in alloys of early-transition elements / D.W. Jones [et al.] // Phys. Mag. – 1964. – Vol. 6. – No. 63. – P. 455–459.

[23] Isenberg, I. The ionisation of hydrogen in metal / I. Isenberg // Phys. Rev. – 1950. – Vol. 79. – No. 4. – P. 736–737.

[24] Машаров, С.Н. Особенности растворимости водорода в ферромагнитных металлах / С.Н. Машаров [и др.] // Физика металлов и их соединений. – Свердловск, 1974. – Вып. 1. – С. 11–16.

[25] Mintz, M.H. Evaluation of the kinetics and mechanisms of hydriding reactions / M.H. Mintz, J. Bloch // Progress in Solid State Chemistry. – 1985. – Vol. 16. – No. 3. – P. 163–194.

[26] Fromhold, A.T. Theory of metal oxidation. Fundamentals / Fromhold A.T. – North-Holland, 1976. – Vol. 1. – 269 p.

[27] Mueller, W.M. Metal hydrides / W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz. – New York, – London: Academic Press, 1968. – 368 p.

[28] Алефельд, Г. Водород в металлах / Г. Алефельд [и др.]. – Москва: «Мир», 1981. – Т. 1. – 476 с.; – Т. 2. – 432 с.

[29] Bloch, J. Types of hydride phase development in bulk uranium and holmium / J. Bloch, M.H. Mintz // J. Nucl. Mater. – 1982. – Vol. 110. – P. 251–261.

[30] Bloch, J. Model for hydrogen chemisorption on transition metal surfaces / J. Bloch [and et al.] // J. Less-Common Metals. – 1984. – Vol. 102. – No. 2. – P. 311–324.

[31] Fromm, E. Effect of oxygen sorption layers on the kinetics of hydrogen absorption by tantalum AT 77-700 K / E. Fromm, H. Uchida // Ibid. – 1979. – Vol. 66. – No. 1. – P. 77–81.

[32] Uchida, H. Kinetics of hydrogen absorption by titanium, tantalum, tungsten, iron and palladium films with and without oxygen preabsorption at 300 K / H. Uchida, E. Fromm // Ibid. – 1983. – Vol. 95. – No. 2. – P. 139–148.

[33] Fromm, E. Thermodynamics and kinetics of hydrogen absorption in amorphous Ni-Zr -alloys / E. Fromm, H.G. Wuiz // Ibid. – 1984. – Vol. 101. – No. 2. – P. 469–482.

[34] Брытов, Й.А. Исследование поверхности



нитрида циркония переменного состава методом ЭОС / Й.А. Брыгов [и др.] // Поверхность. – 1982. – No. 11. – С. 105–111.

[35] Mintz, M.H. Time-of-flight analysis of direct recoils applied to the study of hydrogen-metal interactions / M.H. Mintz, J.A. Schultz // *J. Less-Common Metals*. – 1984. – Vol. 103. – No. 2. – P. 349–358.

[36] Kruger, J. The H-Me (hydrogen-metal) systems / J. Kruger // *Corrosion*. – 1966. – Vol. 22. – No. 1. – P. 88–96.

[37] Bloch, J. The initial kinetics of uranium hydride formation studied by a hot-stage microscope technique / J. Bloch [and et al.] // *J. Less-Common Metals*. – 1984. – Vol. 103. – No. 1. – P. 163–171.

[38] Bloch, J. Kinetics and mechanism of the U-H reaction / J. Bloch, M.H. Mintz // *Ibid.* – 1981. – Vol. 81. – No. 2. – P. 301–308.

[39] Satterthwaite, C.B. Preparation, electrical and superconducting properties of massive Th₄H₁₅ / C.B. Satterthwaite, B.T. Peterson // *Ibid.* – 1972. – Vol. 26. – No. 2. – P. 361–370.

[40] Flanagan, T.B. Hydrogen in metals / T.B. Flanagan // *Hydrides for energy storage: Proc. of the Intern. Symp. on hydrides for energy storage, Geilo, May 23–27, 1977.* – Oxford: Pergamon. 1978. – P. 135–150.

[41] Mintz, M.H. A kinetics model for hydrogen-metal reactions controlled by a phase transformation step / M.H. Mintz, J. Bloch // *J. Ghem. Physics*. – 1983. – Vol. 78. – No. 11. – P. 6569–6583.

[42] Pick, M.A. A model for atomic hydrogen-metal interactions – application to recycling, recombination and permeation / M.A. Pick, K. Sonnenberg // *J. Nucl. Mater.* – 1985. – Vol. 131. – No. 2. – P. 208–220.

[43] Martin, A.J. Model for hydrogen chemisorption on transition metal surfaces / A.J. Martin // *Surface Science*. – 1978. – Vol. 74. – No. 2. – P. 479–496.

[44] Hayward, D.O. Ghemosorption / D.O. Hayward, B.M. Trapnell. – London: Butterworths, 1964. – 91 p.

[45] Tompkins, F.G. Chemisorption of gases on metals / F.G. Tompkins. – London: Academic Press, 1978. – 176 p.

[46] Taylor, J.B. The evaporation of atoms, ions and electrons from caesium films on tungsten / J.B. Taylor, I. Langmuir // *Phys. Rev.* – 1933. – Vol. 44. – P. 423–458.

[47] Norskov, J.K. Point defect diffusion in α -Zr / J.K. Norskov [et al.] // *Surface Science*. – 1984. – Vol. 137. – No. 1. – P. 65–77.

[48] Balooch, M. Molecular beam study of the apparent activation barrier associated with adsorption and desorption of hydrogen on copper / M. Balooch [et al.] // *Ibid.* – 1974. – Vol. 46. – No. 2. – P. 358–392.

[49] Winkler, A. Adsorption kinetics for hydrogen adsorption on nickel and coadsorption of hydrogen and oxygen / A. Winkler, K.D. Rendulic // *Ibid.* – 1982. – Vol. 118. – No. 1/2. – P. 19–31.

[50] Pick, M.A. The kinetics of hydrogen absorption-desorption by metals / M.A. Pick // *Metal Hydrides*,

1980: *Proc. NATO Adv. study Inst., Rhodes, June 17–27, 1980.* – Rhodes: N.Y. Plenum. 1981. – P. 329–343.

[51] Pick, M.A. / M.A. Pick [et al.] // *Phys. Rev. Letters*. – 1979. – Vol. 43. – P. 286–293.

[52] Pick, M.A. Uptakes rates for hydrogen by niobium and tantalum : effect of thin metallic overlayers / M.A. Pick, M.G. Greene // *J. Less-Common Metals*. – 1980. – Vol. 73. – No. 1. – P. 89–102.

[53] Ko, E.L. Effects of adsorbed carbon and oxygen on the chemisorption of H₂ and Co on Mo (100) / E.L. Ko, R.J. Madix // *Surface Science*. – 1981. – Vol. 109. – No. 1. – P. 221–238.

[54] Benziger, J.F. The coadsorption of Co and H₂ on Fe (100) / J.F. Benziger, R.J. Madix // *Ibid.* – 1982. – Vol. 115. – No. 2. – P. 279–289.

[55] Kiskinovar, M. Modification of chemisorption properties by electronegative adatoms: H₂ and CO on chlorided, sulfided and phosphided Ni (100) / M. Kiskinovar, D.W. Goodman // *Surface Science*. – 1981. – Vol. 109. – No. 1. – P. 64–76.

[56] Dabiri, A.E. Spacial and speed distribution of H₂ and D₂ desorbed from a polycrystalline nickel surface / A.E. Dabiri [et al.] // *Ibid.* – 1971. – Vol. 26. – No. 2. – P. 522–544.

[57] Comsa, G. Past denterium molecules desorbing from metals / G. Comsa [et al.] // *Ibid.* – 1980. – Vol. 95. – No. 1. – P. L210–L216.

[58] Лившиц, А.И. Взаимодействие пучка атомов дейтерия с палладиевой перегородкой / А.И. Лившиц [и др.] // *Журн. техн. физики*. – 1976. – Т. 46. – № 7. – С. 1490–1500.

[59] Лившиц, А.И. Сверхпроницаемость в системе атомарный водород-никель / А.И. Лившиц // *Письма в Журн. техн. физики*. – 1977. – Т. 3. – № 12. – С. 576–580.

[60] Лившиц, А.И. Сверхпроницаемость в системе атомарный водород – армко-железо / А.И. Лившиц [и др.] // *Журн. техн. физики*. – 1978. – Т. 4. – № 8. – С. 476–479.

[61] Лившиц, А.И. Сверхпроницаемость ниобиевой перегородки по атомам и ионам водорода А.И. Лившиц, М.Е. Ноткин // *Журн. техн. физики*. – 1981. – Т. 7. – № 23. – С. 1417–1420.

[62] Лившиц, А.И. Достижение предельных значений коэффициента прилипания и вероятности проникновения в системе водород-палладиевая перегородка / А.И. Лившиц, А.А. Самарцев // *Журн. техн. физики*. – 1979. – Т. 49. – № 11. – С. 2433–2436.

[63] Anikina, N.S. Spectrophotometric Analysis of C₆₀ and C₇₀ Fullerenes in the Toluene Solutions / N.S. Anikina [et al.] // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, Springer. – 2006. – Vol. 172. – P. 207–216.

[64] Zolotareno, A.D. Effect the nature of the reactor wall material on morphology and structure of products resulted from arc graphite sputtering / A.D. Zolotareno [et al.] // *Proc. of 8th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”*, Sudak. – 2003. – P. 422–423.



[65] Schur, D.V. Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase. *Extended Abstracts / D.V. Schur, A.G. Dubovoy, Zaginaichenko S.Yu.* // An International Conference on Carbon Providence (Rhode Island, USA): American Carbon Society. – 2004. – P. 196–198.

[66] Матысина, З.А. Порядки различного типа в кристаллах и фазовые превращения в углеродных материалах / З.А. Матысина, С.Ю. Загинайченко, Д.В. Щур. – Монография. Днепропетровск: Наука и образование, (Laboratory 67), 2005; 524 с.

[67] Matysina, Z.A. / Z.A. Matysina, S.Y. Zaginaichenko, D.V. Schur // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1996. – Vol. 21. – No. 11–12. – P. 1085–1089.

[68] YM Lytvynenko, DV Schur Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal Renewable energy. – 1999. – Vol. 16. – No. 1–4. – P. 753–756.

[69] Schur, D.V. Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems / D.V. Schur [et al.] // *NATO Science Series*.

[70] Hampton, M.D. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides / M.D. Hampton [et al.] // *Springer Science & Business Media*.

[71] Zaginaichenko, S.Y. The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials / S.Y. Zaginaichenko, D.V. Schur, Z.A. Matysina // *Carbon*. – 2008. – Vol. 41. – No. 7. – P. 1349–1355.

[72] Zaginaichenko, S.Y. The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals / S.Y. Zaginaichenko, Z.A. Matysina, D.V. Schur // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1996. – Vol. 21. – No. 11–12. – P. 1073–1083.

[73] Shul'ga, Y.M. On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite / Y.M. Shul'ga [et al.] // *Physics of the Solid State*. – 2002. – Vol. 44 – No. 3. – P. 545–547.

[74] Schur, D.V. Protection of Securities by the Application of Fullerenes. / D.V. Schur [et al.] // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. – 2003. – P. 203–206.

[75] Аникина, Н.С. Идентификация эндодральных металлофуллеренов методом UV-VIS- спектроскопии. / Н.С. Аникина [и др.] // Труды IX Международной конференции “Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов”, Севастополь. – 2005. – P. 848–849.

[76] Головкин, Э.И. Дериватографическое исследование продуктов дугового испарения, полученных на различных подложках / Э.И. Головкин [и др.] // Труды IX Международной Конференции “Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов”, Севастополь. – 2005. – P. 627–629.

[77] Аникина, Н.С. Определение величины соотношения фуллеренов C60 и C70 методом абсорбционной спектроскопии. / Н.С. Аникина [и др.] // Труды

IX Международной Конференции “Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов”, Севастополь. – 2005. – P. 557–558.

[78] Anikina, N.S. The role of chemical and physical properties of C60 fullerene molecules and benzene derivatives in processes of C60 dissolving. / N.S. Anikina [et al.] // *Proceedings of 10th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”*, Sudak. – 2007. – P. 680–681.

[79] Anikina, N.S. On the donor-acceptor mechanism of C60 fullerene dissolving in aromatic hydrocarbons. / N.S. Anikina [et al.] // *Proceedings of 10th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”*, Sudak. – 2007. – P. 676–679.

[80] Rogozinskaya, A.A. Structure of hydrogenated fullerite. / A.A. Rogozinskaya [et al.] // *Proceedings of X International Conference Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, Sudak. – 2007. – P. 554–555.

[81] Schur, D.V. Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium. / D.V. Schur [et al.] // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Springer Netherlands. – 2007. – P. 199–212.

[82] Schur, D.V. Niobium as a construction material for a hydrogen energy system / D.V. Schur [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1995. – Vol. 20 – No. 5. – P. 405–407.

[83] Isayev, K.B. Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system / K.B. Isayev, D.V. Schur // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 1996. – Vol. 21 – No. 11–12. – P. 1129–1132.

References

[1] Krivoglaz M.A. Solubility in ordered alloys. I. (Rastvorimost' v uporyadochivayushchikhsya splavakh. I). *Zhurn. Tekhn. Fiz.*, 1954;24(6):1077–1089 (in Russ.).

[2] Krivoglaz M.A. Solubility in ordered alloys. II. (Rastvorimost' v uporyadochivayushchikhsya splavakh. II). *Fiz. Met. i Metalloved.*, 1955;1(3):393–403 (in Russ.).

[3] Frenkel Ya.I. Statistical physics (Statisticheskaya fizika). Moscow: Publishing house of the academy of sciences of the USSR, 1938.

[4] Matysina Z.A. Effect of pressure on solubility in ordered alloys (Vliyanie davleniya na rastvorimost' v uporyadochivayushchikhsya splavakh). *Ukr. Fiz. Journ.*, 1969;14(10):1638–1642 (in Russ.).

[5] Matysina Z.A., Matysina E.A. Effect of volume effects on solubility in ordered alloys (Vliyanie ob'emnykh effektov na rastvorimost' v uporyadochivayushchikhsya splavakh). *Ukr. Fiz. Journ.*, 1969;14(10):1643–1646 (in Russ.).

[6] Matysina Z.A. Effect of volume effects on solubility in ordered interstitial alloys (Vliyanie ob'emnykh effektov na rastvorimost' v uporyadochennykh splavakh vnedreniya). *Izv. Universities of the USSR, Physics.*, 1971;(10):89–93 (in Russ.).



- [7] Matysina Z.A. The influence of pressure on the solubility of interstitial atoms in ordered alloys (Vliyanie davleniya na rastvorimost' atomov vnedreniya v uporyadochivayushchikhsya splavakh). *Ukr. Fiz. Journ.*, 1972;17(1):9–13 (in Russ.).
- [8] Vyatkin A.F., Zhorin P.V., Tseitlin E.M. Effect of magnetic ordering on the solubility of hydrogen in pure nickel (Vliyanie magnitnogo uporyadocheniya na rastvorimost' vodoroda v chistom nikelе). *Zh. Phys. Chem.*, 1983;57(2):419–422 (in Russ.).
- [9] Shvetsov N.I., Ryabov R.A., Levchenko V.P., Geld P.V. Diffusion, penetration and solubility coefficients of hydrogen in iron - nickel alloys, (Koeffitsienty diffuzii, proniknoveniya i rastvorimosti vodoroda v zhelezo-nikelevykh splavakh). *Physics of metals and their compounds*, 1974;(1):3–9 (in Russ.).
- [10] Shapovalov V.I., Boyko L.V. On the anomaly of the solubility of hydrogen in ferromagnetic metals near the curie temperature (Ob anomalii rastvorimosti vodoroda v ferromagnitnykh metallakh vblizi temperatury Kyuri). *Fiz. Met. i Metalloved.*, 1983;55(5):1220–1221 (in Russ.).
- [11] Nishizawa T., Hasebe M., Ko M. Thermodynamic analysis of solubility and miscibility gap in ferromagnetic alpha iron alloys, *Acta Metallurg.*, 1979;27(5):817–828.
- [12] Takayama J., Wey M.Y., Nishizawa T. Effect of magnetic transition on the solubility of alloying elements in BCC iron of FCC cobalt. *Trans. Jap. Instit. Met.*, 1981;22(5):315–325.
- [13] Miodownic A.P. The effect of magnetic transformations on phase diagrams. *Bull. Alloys. Phase Diagrams*, 1982;2(4):406–412.
- [14] Zaginaichenko S.YU., Matysina Z.A. Solubility of implantation atoms in ordered alloys with hexagonal structures of types AB and AB₃ (Rastvorimost' atomov vnedreniya v uporyadochivayushchikhsya splavakh s geksgonal'nymi strukturami tipami AB i AB₃). Atomic Ordering and Properties of Alloys. Kiev: Naukova dumka Publ., 1979; pp. 218–222 (in Russ.).
- [15] Matysina Z.A., Matysina S.Yu. Solubility and atomic order in interstitial alloys with a hexagonal lattice (Rastvorimost' i atomnyi poryadok v splavakh vnedreniya s geksgonal'noi reshetkoi). *Physics of a Solid Body and Metal Physics*, 1979;1:116–118 (in Russ.).
- [16] Matysina Z.A. Atomic order and properties of alloys (Atomnyi poryadok i svoistva splavov), Dnepropetrovsk: DGU, 1981; 112 p. (in Russ.).
- [17] Zaginaichenko S.Yu., Matysina Z.A., Kurbatova O.L. Impurity of embedding in alloys of the B8₁ and B3₁ structure (Primes' vnedreniya v splavakh struktury B8₁ i B3₁). *Phys. Met. and Metallurgy*, 1982;54(4):636–643 (in Russ.).
- [18] Zaginaichenko S.Yu., Kurbatova O.L., Matysina Z.A. Solubility and correlation in alloys with the B19 structure (Rastvorimost' i korrelyatsiya v splavakh so strukturoi B19). *Izv. Universities of the USSR, Physics*, 1982;(1):17–24 (in Russ.).
- [19] Krivoglaz M.A. Influence of the formation of complexes on the solubility of atoms in crystals (Vliyanie obrazovaniya kompleksii na rastvorimost' atomov v kristallakh). *Phys. Met. and Metallurgy*, 1984;7(6):1057–1062 (in Russ.).
- [20] Jons T.G., Pehlke R.D. Solubility of hydrogen in solid Ni-Co and Ni-Cu alloys. *Met. Trans.*, 1971;2(9):2655–2663.
- [21] Mc Quillan A.D. Interpretation of hydrogen solutions in early transition metals. *J. Chem. Phys.*, 1970;53(1):151–164.
- [22] Jones D.W., Passall N., Mc Quillan A.D. Correlation between magnetic susceptibility and hydrogen solubility in alloys of early-transition elements. *Phys. Mag.*, 1964;6(63):455–459.
- [23] Isenberg I. The ionisation of hydrogen in metal. *Phys. Rev.*, 1950;79(4):736–737.
- [24] Masharov S.N., Rybalko N.M. Solubility features of hydrogen in ferromagnetic metals. *Physics of Metals and Their Compounds*, 1974;1:11–16.
- [25] Mintz M.H., Bloch J. Evaluation of the kinetics and mechanisms of hydriding reactions. *Progress in Solid State Chemistry*, 1985;16(3):163–194.
- [26] Fromhold A.T. Theory of metal oxidation. Vol. 1; Fundamentals, North-Holland, 1976; 269 p.
- [27] Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. Metal hydrides. New York – London: Academic Press, 1968; 368 p.
- [28] Alefeld G., Völkl I. Hydrogen in metals, (Vodorod v metallakh). Moscow: Mir Publ., 1981; Vol. 1, 476 p; Vol. 2, 432 p.
- [29] Bloch J., Mintz M.H. Types of hydride phase development in bulk uranium and holmium. *J. Nucl. Mater.*, 1982;110:251–261.
- [30] Bloch J., Hadari Z., Mintz M.H. Model for hydrogen chemisorption on transition metal surfaces. *J. Less-Common Metals*, 1984;102(2):311–324.
- [31] Fromm E., Uchida H. Effect of oxygen sorption layers on the kinetics of hydrogen absorption by tantalum AT 77-700 K. *J. Less-Common Metals*, 1979;66(1):77–81.
- [32] Uchida H., Fromm E. Kinetics of hydrogen absorption by titanium, tantalum, tungsten, iron and palladium films with and without oxygen preabsorption at 300 K. *J. Less-Common Metals*, 1983;95(2):139–148.
- [33] Fromm E., Wuiiz H.G. Thermodynamics and kinetics of hydrogen absorption in amorphous Ni-Zr - alloys. *J. Less-Common Metals*, 1984;101(2):469–482.
- [34] Brytov I.A., Vander A.C., Neshpor B.C. The study of the surface of zirconium nitride of variable composition by the method of EOS, (Issledovanie poverkhnosti nitrida tsirkoniya peremennogo sostava metodom EOS). *Surface*, 1982;(11):105–111 (in Russ.).
- [35] Mintz M.H., Schultz J.A. Time-of-flight analysis of direct recoils applied to the study of hydrogen-metal interactions. *J. Less-Common Metals*, 1984;103(2):349–358.
- [36] Kruger J. The H-Me (hydrogen-metal) systems. *Corrosion*, 1966;22(1):88–96.



- [37] Bloch J., Simoa P., Kroup M., Stern A., Shmariahu D., Hadari Z. The initial kinetics of uranium hydride formation studied by a hot-stage microscope technique. *J. Less-Common Metals*, 1984;103(1):163–171.
- [38] Bloch J., Mintz M.H. Kinetics and mechanism of the U-H reaction. *J. Less-Common Metals*, 1981;81(2):301–308.
- [39] Satterthwaite C.B., Peterson B.T. Preparation, electrical and superconducting properties of massive Th_4H_{15} . *J. Less-Common Metals*, 1972;26(2):361–370.
- [40] Flanagan T.B. Hydrogen in metals, Hydrides for energy storage: Proc. of the Intern. Symp. on hydrides for energy storage, Geilo, May 23–27, 1977. Oxford: Pergamon, 1978; pp. 135–150.
- [41] Mintz M.H., Bloch J. A kinetics model for hydrogen-metal reactions controlled by a phase transformation step. *J. Ghem. Physics*, 1983;78(11):6569–6583.
- [42] Pick M.A., Sonnenberg K. A model for atomic hydrogen-metal interactions – application to recycling, recombination and permeation. *J. Nucl. Mater.*, 1985;131(2):208–220.
- [43] Martin A.J. Model for hydrogen chemisorption on transition metal surfaces. *Surface Science*, 1978;74(2):479–496.
- [44] Hayward D.O., Trapnell B.M. Ghemosorption. London: Butterworths, 1964; 91 p.
- [45] Tompkins F.G. Chemisorption of gases on metals. London: Academic Press, 1978; 176 p.
- [46] Taylor J.B., Langmuir I. The evaporation of atoms, ions and electrons from caesium films on tungsten. *Phys. Rev.*, 1933;44:423–458.
- [47] Norskov J.K., Holloway S., Lang N.D. Point defect diffusion in α -Zr. *Surface Science*, 1984;137(1):65–77.
- [48] Balooch M., Cardillo M.J., Miller D.R., Stickney R.E. Molecular beam study of the apparent activation barrier associated with adsorption and desorption of hydrogen on copper. *Surface Science*, 1974;46(2):358–392.
- [49] Winkler A., Rendulic K.D. Adsorption kinetics for hydrogen adsorption on nickel and coadsorption of hydrogen and oxygen. *Surface Science*, 1982;118(1/2):19–31.
- [50] Pick M.A. The kinetics of hydrogen absorption-desorption by metals. *Metal Hydrides*, 1980: Proc. NATO Adv. study Inst., Rhodes, June 17–27, 1980. – Rhodes: N.Y. Plenum., 1981; pp. 329–343.
- [51] Pick M.A., Davenport J.W. Myron Strongin and Dienes G.J. *Phys. Rev. Letters*, 1979;43:286–293.
- [52] Pick M.A., Greene M.G. Uptakes rates for hydrogen by niobium and tantalum: Effect of thin metallic overlayers. *J. Less-Common Metals*, 1980;73(1):89–102.
- [53] Ko E.L., Madix R.J. Effects of adsorbed carbon and oxygen on the chemisorption of H_2 and Co on Mo (100). *Surface Science*, 1981;109(1):221–238.
- [54] Benziger J.F., Madix R.J. The coadsorption of Co and H_2 on Fe (100). *Surface Science*, 1982;115(2):279–289.
- [55] Kiskinovar M., Goodman D.W. Modification of chemisorption properties by electronegative adatoms: H_2 and CO on chlorided, sulfided and phosphided Ni (100). *Surface Science*, 1981;109(1):64–76.
- [56] Dabiri A.E., Lee T.J., Stickney R.E. Spacial and speed distribution of H_2 and D_2 desorbed from a polycrystalline nickel surface. *Surface Science*, 1971;26(2):522–544.
- [57] Comsa G., David R., Schumacher B.J. Past deuterium molecules desorbing from metals. *Surface Science*, 1980;95(1):L210–L216.
- [58] Livshits A.I., Metter I.M., Samartsev A.A. Interconnection of a beam of atoms in a deuterium with a palladium partition, (Vzaimodeistvie puchka atomov deiteriya s palladievoi peregorodkoi). *Technical Physics Journal*, 1976;46(7):1490–1500 (in Russ.).
- [59] Livshits A.I. Superpermeability in the system of atomic hydrogen-nickel, (Sverkhpronitsaemost' v sisteme atomarnyi vodorod-nikel'). *Letters to the Journal of Technical Physics*, 1977;3(12):576–580 (in Russ.).
- [60] Lvivits A.I., Notkin M.E., Yakovlev S.V. Superpronality in the system of atomic water - armco-hall, (Sverkhpronitsaemost' v sisteme atomarnyi vodorod – armko-zhelezo). *Letters to the Journal of Technical Physics*, 1978;4(8):476–479 (in Russ.).
- [61] Lvivits A.I., Notkin M.E. The overpermeability of the niobium wall over atoms and ions of water, (Sverkhpronitsaemost' niobievoi peregorodki po atomam i ionam vodoroda). *Letters to the Journal of Technical Physics*, 1981;7(23):1417–1420 (in Russ.).
- [62] Livshits A.I., Samartsev A.A. Dosagnennyya bounding values of coefing adherence and virile penetration in the system of water-paladiny partition, (Dostizhenie predel'nykh znachenii koeffitsienta prilipaniya i vroyatnosti pronikoveniya v sisteme vodorod-palladievaya peregorodka). *Journal of Technical Physics*, 1979;49(11):2433–2436 (in Russ.).
- [63] Anikina N.S., Zaginaychenko S.Yu., Maistrenko M.I., Zolotarenko A.D., Sivak G.A., Schur D.V. Spectrophotometric Analysis of C60 and C70 Fullerenes in the Toluene Solutions (Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials), Springer, 2006;172:207–216.
- [64] Zolotarenko A.D., Savenko A.F., Antropov A.N., Maistranko M.I., Nikulenko R.N. Effect the nature of the reactor wall material on morphology and structure of products resulted from arc graphite sputtering Proc. of 8th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sudak, 2003, pp. 422–423.
- [65] Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu. Method for synthesis of carbon nanotubes in the liquid phase. Extended Abstracts, An International Conference on Carbon Providence (Rhode Island, USA): American Carbon Society, 2004; pp. 196–198.
- [66] Matysina Z.A., Zaginaychenko S.Yu., Shchur D.V. Different types of orders in crystals and phase transformations in carbon materials (Poryadki razlichnogo tipa d kristallakh i fazovye prevrashcheniya v ugle-

rodnykh materialakh). Monograph. Dnepropetrovsk: Science and Education, 2005; 524 p.

[67] Matsysina Z.A., Zaginaichenko S.Y., Schur D.V. Hydrogen solubility in alloys under pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1996;21(11–12): 1085–1089.

[68] Lytvynenko Y.M., Schur D.V. Utilization the concentrated solar energy for process of deformation of sheet metal. *Renewable energy*, 1999;16(1–4):753–756.

[69] Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Zolotareno A.D., Veziroglu T.N. Solubility and transformation of fullerene C60 molecule. Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science Series, 2007; pp. 85–95.

[70] Hampton M.D., Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Trefilov V.I. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. Springer Science & Business Media, 867 p.

[71] Zaginaichenko S.Yu., Schur D.V., Matsysina Z.A. The peculiarities of carbon interaction with catalysts during the synthesis of carbon nanomaterials. *Carbon*, 2008;41(7):1349–1355.

[72] Zaginaichenko S.Yu., Matsysina Z.A., Schur D.V. The influence of nitrogen, oxygen, carbon, boron, silicon and phosphorus on hydrogen solubility in crystals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1996;21(11–12):1073–1083.

[73] Shul'ga Y.M., Martynenko V.M., Tarasov B.P., Fokin V.N., Rubtsov V.I. On the thermal decomposition of the C60D19 deuterium fullerite. *Physics of the Solid State*, 2002;44(3):545–547.

[74] Schur D.V., Astratov N.S., Pomytkin A.P., Zolotareno A.D., Shaposhnikova T.I. Protection of Securities by the Application of Fullerenes. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials., 2003 pp. 203–206.

[75] Anikina N.S., Krivushchenko O.Ya., Schur D.V., Zaginaychenko S.Yu., Chuprov S.S. Identification of en-dohedral metal fullerenes by the method of UV-Vis-spectroscopy (Identifikatsiya endoendral'nykh metallofullerenov metodom UV-VIS- spectroscopii). Proceedings of the 9th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sevastopol, 2005; pp. 848–849 (in Russ.).

[76] Golovko E.I., Pishuk O.V., Zolotareno A.D., Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu. Derivatographic study of the products of arc evaporation obtained on various

substrates (Derivatograficheskoe issledovanie produktov dugovogo ispareniya, poluchennykh na razlichnykh podlozhkakh). Proceedings of the IX International Conference “Hydrogen materiology and chemistry Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sevastopol, 2005; pp. 627–629 (in Russ.).

[77] Anikina N.S., Shchur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Zolotareno A.D., Milto K.A. Determination of the ratio of fullerenes C60 and C70 by absorption spectroscopy (Opredelenie velichiny sootnosheniya fullerenov C60 i C70 metodom absorbtionnoispektroskopii). Proceedings of the IX International Conference “Hydrogen material management and chemistry Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sevastopol, 2005; pp. 857–858 (in Russ.).

[78] Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Zolotareno A.D. The role of chemical and physical properties of C60 fullerene molecules and benzene derivatives in processes of C60 dissolving. Proceedings of 10th International Conference “Hydrogen Materials Science Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sudak, 2007, pp. 680–681.

[79] Anikina N.S., Schur D.V., Zaginaichenko S.Yu., Zolotareno A.D. On the donor-acceptor mechanism of C60 fullerene dissolving in aromatic hydrocarbons. Proceedings of 10th International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sudak, 2007; pp. 676–679.

[80] Rogozinskaya A.A., Savenko A.F., Rogozinskiy A.A., Zolotareno A.D. Structure of hydrogenated fullerite. Proceedings of X International Conference Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sudak, 2007; pp. 554–555.

[81] Schur D.V., Dubovoy A.G., Zaginaichenko S.Yu., Adejev V.M., Kotko A.V. Synthesis of carbon nanostructures in gaseous and liquid medium. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Springer Netherlands, 2007; pp. 199–212.

[82] Schur D.V., Liashenko A.A., Adejev V.M., Voitovich V.B., Zaginaichenko S.Yu. Niobium as a construction material for a hydrogen energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1995;20(5):405–407.

[83] Isayev K.B., Schur D.V. Study of thermophysical properties of a metal-hydrogen system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1996;21(11–12):1129–1132.

Транслитерация по BSI

