

ФИЗИКА ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ

PACS numbers: 61.72.S-, 62.20.F-, 64.70.kd, 66.30.J-, 67.63.-r, 81.40.Ef, 88.30.rd

Влияние степени водородофазового наклёпа на кинетику дегазации водорода из гидрида палладия

М. В. Гольцова

*Белорусский национальный технический университет,
просп. Независимости, 65,
220013 Минск, Республика Беларусь*

Путём насыщения палладия водородом из газообразной фазы получены образцы гидрида палладия PdH_x с разной степенью водородофазового наклёпа. Проведены экспериментальные исследования кинетики дегазации водорода из полученных образцов при выдержке их на воздухе. Показано, что с повышением степени водородофазового наклёпа скорость дегазации водорода из гидрида палладия уменьшается и при некоторой предельной степени водородофазового наклёпа гидрид палладия становится стабильным — дегазация водорода полностью подавляется.

Ключевые слова: палладий, водород, водородофазовый наклёп, кинетика дегазации.

Шляхом насичення паладію воднем з газової фази одержано зразки гідриду паладію PdH_x з різним ступенем водневофазового наклепу. Проведено експериментальні дослідження кінетики дегазації водню з одержаних зразків за витримки на повітрі. Показано, що з підвищенням ступеня водневофазового наклепу швидкість дегазації водню з гідриду паладію зменшується і при деякому граничному ступені водневофазового наклепу гідрид паладію стає стабільним — дегазіція водню повністю пригнічується.

Ключові слова: паладій, водень, водневофазовий наклеп, кінетика дегазації.

Corresponding author: Mariya Victorovna Goltsova
E-mail: m_goltsova@mail.ru

*Belarusian National Technical University,
65 Nezavisimosti Ave., 220013 Minsk, Belarus*

Please cite this article as: M. V. Goltsova, Effect of Hydrogen-Phase Cold-Work Hardening on the Palladium-Hydride Dehydrogenation Kinetics, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 4: 465–475 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.04.0465.

Samples of PdH_x with different degrees of hydrogen-phase cold-work hardening are fabricated by palladium hydrogenation from gaseous phase. Experimental investigations of the samples' degassing kinetics during exposure at air are performed. As determined, the degassing rate decreases with increasing of degree of hydrogen-phase cold-work hardening. At some limit degree of hydrogen-phase cold-work hardening, palladium hydride becomes stable, and hydrogen degassing is completely suppressed.

Key words: palladium, hydrogen, hydrogen-phase cold-work hardening, kinetics of degassing.

(Получено 16 февраля 2017 г.; окончат. вариант — 1 марта 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Системы металл–водород применяются во всех технологиях получения энергии — от атомной до водородной. В настоящее время более 50% украинской электрической энергии производится на атомных электростанциях [1], при этом по состоянию на 2014 г. Украина занимала 29-е место в мире по развитию альтернативной энергетики среди стран с подходящими условиями [2]. Лидерами по производству «зелёной» (альтернативной) энергии к настоящему времени закономерно являются страны Запада, в которых пристальное внимание этому вопросу уделялось с 70-х–80-х гг. прошлого столетия [3]. К 2015-му г. доля альтернативной энергетики в странах Западной Европы увеличилась настолько, что она стала вытеснять традиционные тепловые станции [4]. Один из последних ярких примеров экспансии зелёной энергии — полный перевод электропоездов Нидерландов на использование ветровой электроэнергии с 1 января 2017 г. [5]. Причём, эти работы были выполнены с годовым опережением графика, что характеризует скорость происходящих в мире процессов изменения структуры производства и потребления энергии [6].

Следующий шаг на этом пути — развитие водородной энергетики [4], суммарные мировые инвестиции в которую в 2010 г. составили более 1 млрд. долларов [7]. Работы в этой области ведутся в направлении развития топливных элементов, систем хранения и транспортировки водорода, разработки датчиков утечек водорода. Это означает, что актуальность исследований взаимодействия водорода с металлами за последние годы только возрастёт в связи с необходимостью обеспечения безопасности использования и долговечности материалов, используемых в новых энергетических технологиях.

Незаменимым модельным материалом для изучения общих закономерностей взаимодействия металлов с водородом (подобно тому как никель является модельным материалом для аустенитных

нержавеющих сталей) является чистый палладий. Он обладает уникальной способностью поглощать водород и не претерпевает фазовых превращений.

Несмотря на то, что система палладий–водород изучается уже более 150 лет [8], только в начале 70-х гг. XX ст. было показано, что управляемое и обратимое водородное воздействие на палладий вызывает сильное изменение его структуры и свойств [9]. Специфика водородного воздействия на палладий заключается в том, что если этот металл насыщать водородом «в обход» купола двухфазного состояния на диаграмме системы Pd–H, то образуется ряд непрерывных твёрдых растворов, и кристаллическая решётка будет расширяться постепенно, без распада твёрдого раствора. Образующийся в результате такого насыщения гидрид палладия сохраняет свою исходно отожжённую структуру и является малодефектным ненаклёпанным материалом [10]. Если же палладий насыщать таким образом, чтобы фигуративная точка системы пересекала купол двухфазного состояния, то будет осуществляться гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение: в α -фазе, обладающей меньшим удельным объёмом, зародится и будет развиваться β -фаза с большим удельным объёмом [8]. В результате осуществится внутренний водородофазовый наклёп (ВФН), палладий упрочнится, и его пластичность уменьшится [11]. В работах донецкой научной школы было показано, что по мере увеличения числа фазовых переходов палладий закономерно упрочняется, а его пластичность, соответственно, уменьшается: при числе циклов фазовых переходов $n > 30$ предел прочности палладия возрастает почти в 2 раза, предел текучести — почти в 3 раза, а относительное удлинение уменьшается до 1% [11]. ВФН оказывает сильное влияние и на тонкую структуру палладия [12].

В работе [10] были проведены рентгенофазовые исследования образцов β -PdH_x, полученных по упомянутой выше методике насыщения чистого палладия водородом в «обход» купола двухфазного состояния. После насыщения их подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном медном излучении ($\text{CuK}_{\alpha} = 1,54181 \text{ \AA}$, $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$) — непосредственно после насыщения, затем через 24 и 48 часов выдержки на воздухе. Анализ показал, что состав образцов не менялся в течение 24 часов после извлечения из среды водорода, первые существенные изменения на рентгенограммах начались после выдержки 48 часов.

В настоящей работе была поставлена задача изучить устойчивость водородофазонаклёпанных гидридов палладия к дегазации при выдержке их на воздухе при комнатной температуре.

2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе использовали палладий чистотой 99,98%. Содержание

примесей: Pt — 0,009%, Rh — 0,002%, Fe — 0,002%, Ir, Au, Ni, In, Si — не более 0,0001%. Содержание водорода в образце контролировали широко известным гравиметрическим методом [8]. Для взвешивания образцов использовались лабораторные аналитические весы модели ВЛР-20г. Погрешность измерения массы на весах по шкале не более $\pm 0,015$ мг — с точностью до 0,005 мг.

Водородную обработку образцов осуществляли в специальной водородо-вакуумной установке, позволяющей обрабатывать образцы при температурах до 1000°C и давлениях газообразного водорода до 4 МПа с одновременной фиксацией изменений удельного электропроводности образца-свидетеля.

Методика получения водородофазонаклёпанных образцов гидридов палладия состояла в следующем [13]. Отожжённые проволочные образцы палладия (длиной 23 мм, диаметром 0,5 мм) помещали в рабочую камеру водородо-вакуумной установки, камеру вакуумировали и образцы нагревали в вакууме до температуры $T = 350^\circ\text{C}$ (рис. 1, путь от точки 1 до точки 2), что на 58°C выше критической температуры системы Pd-H ($T_{\text{кр}} = 292^\circ\text{C}$). Далее в рабочую камеру

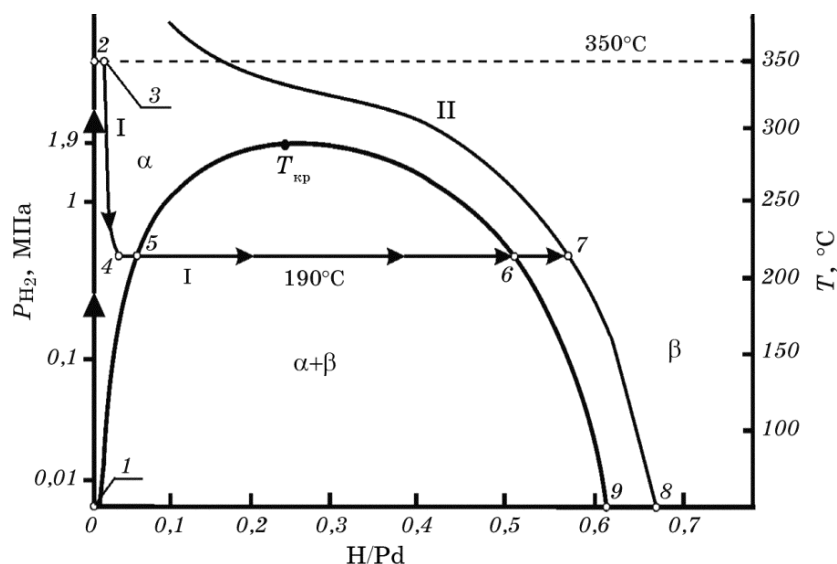


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Pd-H [8] и схема насыщения палладия водородом до гидридного состояния [13] (путь от точки 1 до точки 8) с развитием гидридного $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения. I и II — изобары 0,29 МПа и 2,3 МПа.

Fig. 1. Equilibrium phase diagram of Pd-H system [8] and scheme of palladium hydrogenation up to hydride state [13] (way from point 1 to point 8) with $\alpha \rightarrow \beta$ hydride phase transformation proceeding. I and II— isobars 0.29 MPa and 2.3 MPa.

медленно (со скоростью 0,01–0,015 МПа/мин) напускали газообразный водород (рис. 1, путь от точки 2 до точки 3) до давления 0,1 МПа. Процесс наводороживания отслеживали по увеличению удельного электросопротивления образца-свидетеля. После стабилизации удельного электросопротивления и дополнительной выдержки образцов в условиях (350°C, $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа) в течение 30 мин производили охлаждение рабочей камеры при $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа до заданной температуры, выбранной из интервала 270–170°C. Скорость охлаждения составляла 1–2°C/мин. Далее при этой температуре осуществляли выдержку и медленно, со скоростью 0,01–0,02 МПа/мин, напускали водород до равновесного давления (рис. 1, путь от точки 4 до точки 5). На рисунке 1 в качестве примера показано движение фигуративной точки системы Pd–H при $T = 190^\circ\text{C}$. После достижения равновесного давления $P_{\text{H}_2} = 0,29$ МПа (рис. 1, точка 5), вновь делали выдержку с целью выравнивания концентрации водорода по сечению образцов, а затем инициировали прямое гидридное превращение повышением давления водорода в камере на 0,15 МПа со скоростью подачи водорода 0,1–0,15 МПа/мин (рис. 1, путь от точки 5 до точки 6). Далее гидридное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение развивалось в изотермических и изобарических условиях. Об окончании превращения судили по стабилизации удельного электросопротивления образца-свидетеля.

По завершении гидридного превращения (рис. 1, точка 6) давление водорода повышали до 2,3 МПа, и гидрид палладия дополнительно насыщался водородом (рис. 1, путь от точки 6 до точки 7). При последующем медленном охлаждении (со скоростью 5–12°C/мин) до комнатной температуры $T_{\text{комн}}$ фигуративная точка системы двигалась по изобаре 2,3 МПа (рис. 1, путь от точки 7 до точки 8). По достижении $T_{\text{комн}}$ рабочую камеру вакуумировали, а образцы гидрида извлекали из установки и взвешивали.

В процессе выдержки на воздухе при комнатной температуре образцы периодически взвешивали, и рассчитывали среднее для каждого образца содержание водорода в сплаве PdH_x .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

В таблице 1 обобщены условия проведения экспериментов и содержание водорода в полученных водородофазонаклёпанных гидридах палладия. Их прочностные свойства и характеристики тонкой структуры по результатам работ [12, 14] обобщены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, с понижением температуры проведения полного прямого $\alpha \rightarrow \beta$ -гидридного превращения, получаемые гидриды претерпевали все более сильный водородофазовый наклёп. Соответственно, с понижением температуры превращения были получены гидриды все более прочные и менее пластичные.

ТАБЛИЦА 1. Условия и результаты выполненных экспериментов.**TABLE 1.** Experimental conditions and results.

Температура изотермического $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, °С	Равновесное давление водорода, МПа	Разница удельных объёмов α - и β -фаз ($\Delta V/V$)	Количество накопленного водорода при гидридном превращении		
			m , мг	ат. %	H/Pd
270	1,40	3,17	0,448	48,44	0,71
230	0,68	5,45	0,383	38,22	0,62
210	0,45	6,28	0,485	43,03	0,76
190	0,29	7,03	0,493	43,82	0,78
170	0,18	7,71	0,512	45,29	0,83

Соответствующим образом изменяется и их субструктура: плотность дислокаций (ρ) растёт, размер блоков (D) уменьшается, а внутренние напряжения ($\Delta a/a$) увеличиваются. Физическая причина этих изменений [12,14] состоит, прежде всего, в том, что с понижением температуры превращения возрастает разность удельных объёмов превращающихся α - и β -фаз и, соответственно, в процессе превращений возникают и релаксируют путём внутренней деформации все более сильные водородофазовые (ВФ-) и водородные концентрационные (ВК-) напряжения (последние необходимы для диффузионной доставки (отвода) водорода к внешней среде (из внешней среды) и затем от растущих зародышей новой фазы (к зародышам)). Детали и особенности механизмов работы ВФ- и ВК-

ТАБЛИЦА 2. Механические свойства и тонкая структура водородофазо-наклёпанных гидридов палладия [12, 14].**TABLE 2.** Mechanical properties and fine structure of hydrogen phase cold-worked hardening palladium hydrides [12, 14].

Температура изотермического $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, °С	Механические свойства			Тонкая структура		
	σ_b , Н/мм ²	$\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	δ , %	ρ , $\times 10^{10}$ см ⁻²	D , мкм	$\Delta a/a$, $\times 10^3$
270	0,0	35	26	0,19	0,290	0,20
230	218	187	4	0,96	0,142	0,57
210	72,67	74	2	1,15	0,128	0,67
190	96,89	98,67	2	1,28	0,122	0,74
170	129,19	131,56	1,8	1,36	0,119	0,80

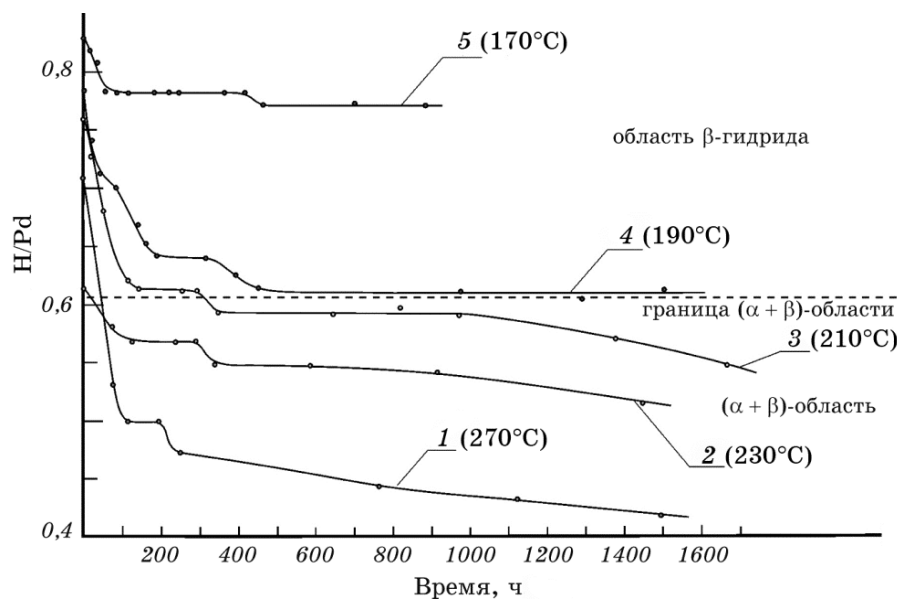


Рис. 2. Изменение среднего содержания водорода в образцах сплавов PdH_x при выдержке на воздухе при комнатной температуре.

Fig. 2. Changes in average hydrogen content in the PdH_x alloys during air exposure at room temperature.

напряжений обсуждены в [11, 15].

Важно, что из табл. 1 и 2 видна качественная тенденция: чем более сильный водородофазовый наклёп претерпевает металл (табл. 2), тем большее количество водорода он содержит (табл. 1). Результаты исследования дегазации водородофазонаклёпанных гидридов обобщены на рис. 2, где даны зависимости изменения во времени содержания в них водорода.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что гидриды переходных металлов (Nb, V и др.) вне атмосферы водорода (в вакууме или на воздухе) являются термодинамически нестабильными химическими соединениями (металлическими сплавами). Их реальная устойчивость связана с кинетикой многостадийного процесса выхода водорода из металла из-за образования на их поверхности малопроницаемой окисной плёнки.

Палладий, будучи благородным металлом, не образует на своей поверхности таких «блокирующих» поверхностных условий. Водород достаточно легко переходит из объёма на поверхность палладия и затем удаляется с поверхности. Эти поверхностные этапы дегазации

ции палладия на воздухе сильно облегчаются, так как атомарный водород, вышедший на поверхность, активно реагирует с кислородом воздуха. Таким образом, в случае выдержки на воздухе в многостадийном этапе удаления водорода из сплавов PdH_x поверхностные этапы не являются лимитирующими, и процесс дегазации контролируется диффузионной доставкой водорода из объема металла к его поверхности.

Все полученные водородофазонаклёпанные гидриды палладия, как уже говорилось выше, исходно содержали водород в большем количестве (рис. 1, точка 8), чем равновесное содержание водорода в гидриде палладия при комнатной температуре, согласно диаграмме состояния Pd–H (рис. 1, точка 9). Это означает, что при выдержке на воздухе процесс дегазации образцов должен осуществляться двумя принципиально различными механизмами. Вначале из образцов водород удаляется доставкой его к поверхности диффузией в однофазной матрице гидрида палладия. Затем, по прошествии некоторого времени, механизм доставки водорода к поверхности образцов (если он будет продолжаться) должен существенно осложняться развитием обратного гидридного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, осуществляющегося, как показано в работах [16,17], по механизму зарождения и роста.

Кривая 1 на рис. 2 иллюстрирует дегазацию во времени гидрида, претерпевшего наименьшую степень водородофазового наклёпа (см. табл. 2). Наглядно видно, что уже через 20 часов кривая 1 пересекает пунктирную линию, соответствующую границе между β - и $(\beta + \alpha)$ -областями на диаграмме состояния Pd–H. Это означает, что среднее содержание водорода в образце переходит через границу $(\beta + \alpha)$ -области. Иными словами, при последующей выдержке диффузионный механизм дегазации образца неизбежно осложняется обратным $\beta \rightarrow \alpha$ -фазовым гидридным превращением, так что после 1500 часов выдержки среднее содержание водорода в сплаве стало соответствовать соотношению $\text{H/Pd} = 0,42$, т.е. $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение осуществилось на 31% (рис. 2, кривая 1).

При дегазации образца № 2 (кривая 2, рис. 2), претерпевшего большую степень водородофазового наклёпа, наблюдается сходная с образцом № 1 картина дегазации, однако за то же время он в целом претерпел существенно меньшую дегазацию (за 1500 часов $\text{H/Pd} = 0,52$) и соответственно, претерпел меньшее развитие $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения (15%).

Эта тенденция влияния степени водородофазового наклёпа на дегазацию гидрида проявляется ещё ярче для образца № 3. Среднее содержание в нём водорода (кривая 3, рис. 2), соответствующее границе между β - и $(\beta + \alpha)$ -областями, достигается за более длительное время (300 часов), и он в меньшей степени дегазируется за то же время (за 1500 часов $\text{H/Pd} = 0,56$ или 8%).

Последующее усиление степени водородофазового наклёпа тормозит процесс дегазации гидрида принципиальным образом (образцы № 4 и № 5). В образце № 4 (кривая 4) процесс дегазации на первом этапе (до 320 часов) существенно замедлился, а в последующем дегазация образца прекратилась. В целом, за время эксперимента (1600 часов), среднее содержание в нём водорода осталось равным $H/Pd = 0,614$, т.е. оно осталось несколько выше, чем содержание водорода в гидриде, соответствующем границе между β - и $(\beta + \alpha)$ -областями. Это означает, что в данном образце за указанное время обратное $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение не начало развиваться.

Заслуживающий особого внимания результат был получен на образце № 5 (кривая 5, рис. 2). Гидрид, претерпевший максимальный водородофазовый наклёп ($\beta \rightarrow \alpha$ -превращение при 170°C при разности удельных объёмов α - и β -фаз равной 7,71%), показал удивительную стабильность. В этом образце за время эксперимента не только не развивалось $\beta \rightarrow \alpha$ -гидридное превращение, но даже его дегазация в однофазной β -области была существенно заторможена.

Таким образом, было установлено, что водородофазовый наклёп стабилизирует гидрид палладия. С увеличением степени водородофазового наклёпа принципиальным образом замедляется дегазация сплавов PdH_x , а при некоторой предельной степени наклёпа водородофазонаклёпанный гидрид палладия становится стабильным и диффузионная его дегазация подавляется. Такой гидрид не претерпевает обратного $\beta \rightarrow \alpha$ -гидридного фазового превращения при комнатной температуре в процессе выдержки на воздухе.

5. ВЫВОДЫ

В настоящей работе экспериментально установлено, что дегазация сплавов PdH_x принципиальным образом замедляется с увеличением степени предварительного водородофазового наклёпа и при некоторой предельной степени наклёпа подавляется полностью, так что водородофазонаклёпанный гидрид палладия становится стабильным при выдержке на воздухе.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Международная конференция «Высокочистые материалы: получение, применение, свойства», посвящённая памяти академика В.М. Ажажи (17–20 сентября 2013 г., Харьков).*
2. <http://www.energya.by/alternativnyie-istochniki-energii-v-ukraine-podvedenie-itogov-i-prognozyi-razvitiya/>.
3. http://esco.co.ua/journal/2006_6/index.htm.
4. <http://energy.esco.agency/soderzhanie-zhurnala/rubriki-zhurnala/34-prognozy-i-analitika/584-kakaya-ona-e>.

5. http://www.popmech.ru/technologies/316052-niderlandy-pereveli-vse-zhd-na-energiyu-vetra/?utm_source=rnews.
6. https://naked-science.ru/article/hi-tech/niderlandskie-poezda-perevelina?utm_source=rnews.
7. http://www.cleandex.ru/articles/2012/01/27/strany-lidery_mirovoj_vodorodnoj_jenergetiki_v_2010-2011_gg._obzor_evropejskih_proektov.
8. Э. Вике, Х. Бродовский, *Водород в металлах* (Ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль) (Москва: Мир: 1981), т. 2, с. 91.
9. В. А. Гольцов, Н. И. Тимофеев, *Способ упрочнения гидридообразующих металлов и сплавов*: Авторское свидетельство № 510529 СССР (Опубл. 15.04.1976).
10. М. В. Гольцова, Е. Н. Любименко, Г. Н. Толмачева, Г. И. Жиров, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 8: 1135 (2015).
11. В. А. Гольцов, *Взаимодействие водорода с металлами* (Ред. А. П. Захаров), (Москва: Наука: 1987), с. 264.
12. Г. И. Жиров, В. А. Гольцов, Г. Е. Шаталова, *Физика и техника высоких давлений*, **13**, № 4: 114 (2003).
13. Г. И. Жиров, Е. В. Новодевиченская, М. В. Гольцова, *Труды 5-ой Международной конференции «Водородная экономика и водородная обработка материалов–2007» (21–25 мая 2007 г., Донецк)*.
14. Г. И. Жиров, В. А. Гольцов, Д. А. Гляков, *Физ. мет. металловед.*, **97**, № 1: 113 (2004).
15. М. В. Гольцова, Ю. А. Артеменко, Г. И. Жиров, *Альтернативная энергетика и экология*, № 1: 70 (2014).
16. М. V. Goltsova, Yu. A. Artemenko, and V. I. Zaitsev, *J. Alloys Compd.*, **293–295**: 379 (1999).
17. М. В. Гольцова, *Металургия: Збірник наукових праць ДонДТУ*, **2**, вип. 40: 99 (2002).

REFERENCES

1. *Int. Conf. 'Vysokochistye Materialy: Poluchenie, Primenenie, Svoystva', Posvyashchennaya Pamyati Akademika V. M. Azhazhi (Sept. 17–20, 2013, Kharkiv, Ukraine)*.
2. <http://www.energya.by/alternativnyie-istochniki-energii-v-ukraine-podvedenie-itogov-i-prognozyi-razvitiya/>.
3. http://esco.co.ua/journal/2006_6/index.htm.
4. <http://energy.esco.agency/soderzhanie-zhurnala/rubriki-zhurnala/34-prognozy-i-analitika/584-kakaya-ona-e>.
5. http://www.popmech.ru/technologies/316052-niderlandy-pereveli-vse-zhd-na-energiyu-vetra/?utm_source=rnews.
6. https://naked-science.ru/article/hi-tech/niderlandskie-poezda-perevelina?utm_source=rnews.
7. http://www.cleandex.ru/articles/2012/01/27/strany-lidery_mirovoj_vodorodnoj_jenergetiki_v_2010-2011_gg._obzor_evropejskih_proektov.
8. E. Wicke and H. Brodowski, *Vodorod v Metallakh* [Hydrogen in Metals] (Ed. G. Alefeld and I. Völkl) (Moscow: Mir: 1981), vol. 2, p. 91 (in Russian).

9. V. A. Gol'tsov and N. I. Timofeev, *Sposob Uprochneniya Gidridoobrazuyushchikh Metallov i Splavov*: Authors' Certificate No. 510529 USSR (Publ. April 15, 1976) (in Russian).
10. M. V. Goltsova, E. N. Lyubimenko, G. N. Tolmacheva, and G. I. Zhiron, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 8: 1135 (2015) (in Russian).
11. V. A. Gol'tsov, *Vzaimodeystvie Vodoroda s Metallami* (Ed. A. P. Zakharov), (Moscow: Nauka: 1987), p. 264 (in Russian).
12. G. I. Zhiron, V. A. Gol'tsov, and G. E. Shatalova, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy*, **13**, No. 4: 114 (2003) (in Russian).
13. G. I. Zhiron, E. V. Novodevichenskaya, and M. V. Gol'tsova, *Proceedings of 5-th Int. Conf. 'Vodorodnaya Ekonomika i Vodorodnaya Obrabotka Materialov-2007' (May 21-25, 2007, Donetsk, Ukraine)* (in Russian).
14. G. I. Zhiron, V. A. Gol'tsov, and D. A. Glyakov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **97**, No. 1: 113 (2004) (in Russian).
15. M. V. Gol'tsova, Yu. A. Artemenko, and G. I. Zhiron, *Alternativnaya Energetika i Ekologiya*, No. 1: 70 (2014) (in Russian).
16. M. V. Goltsova, Yu. A. Artemenko, and V. I. Zaitsev, *J. Alloys Compd.*, **293-295**: 379 (1999).
17. M. V. Gol'tsova, *Metalurgiya: Zbirnyk Naukovykh Prats DonDTU*, **2**, Iss. 40: 99 (2002) (in Ukrainian).