

УДК: 541.123.2

DOI: 10.53403/9785951505378_2023_143

Исследование свойств гидридов металлов при высоких давлениях водорода

А. Н. Голубков, И. Л. Малков

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

arkad@triton.vniief.ru

Проведен краткий обзор параметров, которые чаще всего регистрируются при исследованиях свойств гидридов металлов при высоком давлении изотопов водорода. Обсуждены особенности расчета термодинамических параметров гидридов металлов при высоком давлении водорода. Большое внимание уделено рассмотрению конструктивных особенностей установок, предназначенных для синтеза и последующего исследования свойств гидридов металлов при высоком давлении изотопов водорода, а также их отдельных элементов. Приведены свойства сплавов, которые могут быть использованы для изготовления силовых элементов установок.

Высокое давление водорода и установки, в которых оно реализуется, применительно к гидридам металлов используются, в основном, для синтеза этих гидридов и исследования их свойств, в первую очередь для исследования соотношения P – T – C (давление – температура – концентрация газа), изучения фазовых диаграмм гидридов, определения термодинамических и кинетических параметров образования и разложения гидридов.

Промышленностью некоторых стран выпускаются установки для синтеза и исследований гидридов металлов, но реализуемые в них давления водорода ограничены. Так, выпускаемая в США установка Сиверта PCTPro-2000 для синтеза гидридов металлов рассчитана на диапазон давлений до 17 МПа, дифференциальные калориметры (типа калориметра Кальве) PH DSC-1 или 2+ (Швейцария) имеют предельный диапазон давлений водорода до 10 МПа. С некоторой натяжкой к приборам высокого давления можно отнести и термоанализатор TG-DSC 111 фирмы «Setaram» (Франция). Этот прибор комплектуется герметизируемым тиглем, разложение гидрида металла в объеме тигля можно осуществлять при давлении до 50 МПа. Исходя из условий применения это, скорее, так называемая калориметрическая бомба.

В большинстве случаев выпускаемые промышленностью приборы не устраивают исследователей, и они вынуждены создавать установки, соответствующие их потребностям. В первую очередь эти установки рассчитаны на большие давления водорода. В качестве примера такой установки на рис. 1 приведена схема установки для дифференциального термического анализа (ДТА) с рабочим давлением водорода до 500 МПа.

Суть метода ДТА состоит в том, что в процессе изменения температуры регистрируется разность температур между исследуемым веществом и инертным эталоном. За счет этого можно регистрировать превращения в веществе, сопровождающиеся тепловыми эффектами или изменением теплофизических свойств, например, теплоемкости или теплопроводности при фазовых переходах. Наличие в установке калиброванных емкостей позволяет также проводить синтез гидридов с точным определением количества поглощенного газа или получение изотерм сорбции или десорбции.

Давление водорода (H_2 и D_2) в установке создается термодесорбционными источниками на основе гидрида ванадия. Известно, что с помощью таких источников можно создавать давления вплоть до 17,5 кбар для протия и порядка 22 кбар для дейтерия при нагреве источников до 973 К [1]. Давление водорода в данной установке ограничено рабочим давлением коммутирующей аппаратуры (вентилей), составляющим 500 МПа.

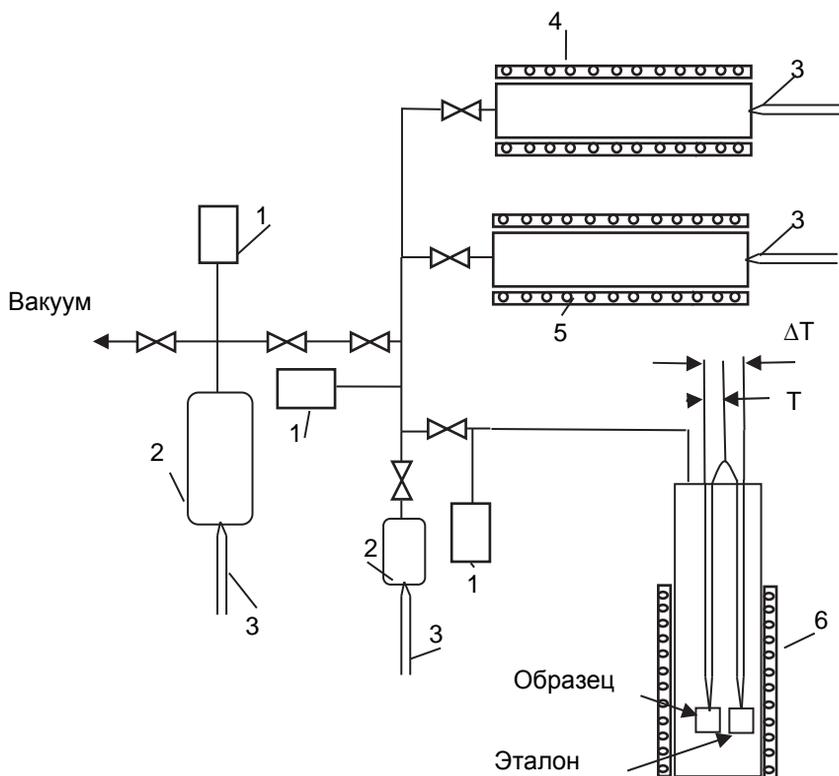


Рис. 1. Схема установки ДТА с рабочим давлением водорода до 500 МПа: 1 – датчик давления, 2 – калиброванная емкость, 3 – термопара, 4 – термодесорбционный источник H_2 , 5 – термодесорбционный источник D_2 , 6 – ампула с исследуемым веществом

Кратко коснемся основных элементов, которые необходимы при изготовлении установок высокого давления водорода. В первую очередь это источник водорода высокого давления, реакционный сосуд для образца, датчики давления и температуры, коммутирующая аппаратура (вентили, трубопроводы). В качестве источников водорода можно использовать различные устройства. Например, уже созданы электролизеры с давлением выделяющихся газов (кислорода и водорода) до 40 МПа [2]. Промышленно выпускаются газовые мультипликаторы и усилители с рабочим давлением в несколько тысяч атмосфер, а в специально созданных мультипликаторах с дожатием с помощью прессов давление достигает десятков тысяч атмосфер [3]. При наличии соответствующего пресса или компрессора создать такую установку не очень сложно. На рис. 2 в качестве примера приведена схема установки на основе масляного насоса с рабочим давлением водорода до 200 МПа [4].

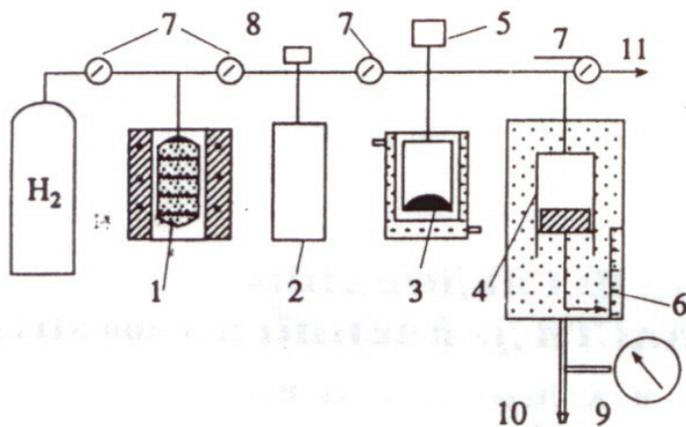


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1 – источник водорода на основе металлгидрида; 2 – буферная емкость; 3 – автоклав с исследуемым образцом; 4 – разделитель сред; 5, 8 – датчики давления; 6 – датчик перемещения; 7 – вентили; 9 – масляный манометр; 10 – к насосу высокого давления; 11 – к вакуумному посту

Давление водорода в установке создается за счет его дожатия с помощью масляного насоса высокого давления. Водород предварительно нагнетается в полость с маслом, из которой впоследствии с помощью масляного насоса высокого давления вытесняется в реакционный объем с образцом. Давление, создаваемое таким способом, в принципе, ограничено только рабочим давлением насоса. Хотя у этого способа есть и безусловный недостаток – водород загрязнен парами масла. Чтобы этого избежать, можно использовать, например, мультипликатор, в котором повышение давления производится за счет соединения поршней разного диаметра. В качестве примера на рис. 3 представлена фотография мультипликатора DLE 75-2-GG-H₂ производства Германии.

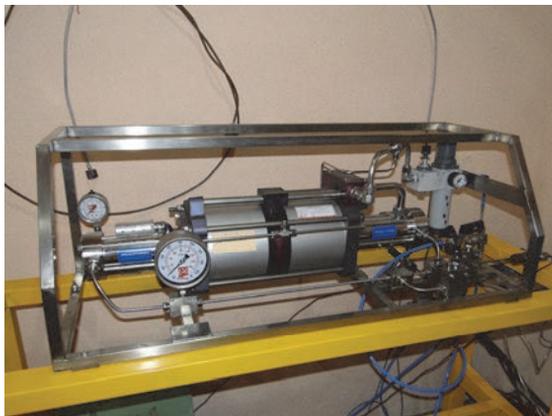


Рис. 3. Газовый мультипликатор DLE 75-2-GG-H2

С помощью этого мультипликатора производится сжатие водорода до давлений от 20 до 105 МПа при давлении газа на входе 1–4,5 МПа. Мультипликаторы достаточно компактны. Например, длина показанного на фото мультипликатора составляет около 1 м. Понятно, что компактные мультипликаторы не могут подать большое количество водорода за один раз. Объем порции сжатого водорода составляет около 100 см³. Но можно последовательно подавать несколько порций водорода. Надо отметить, что подаваемый газ, практически, не загрязняется в мультипликаторе, так что может быть достаточно чистым.

Но наиболее простым способом получения высокого давления водорода, особенно для экспериментальных установок, видимо, является использование генераторов водорода на основе гидридов металлов или интерметаллических соединений (ИМС). В этих источниках могут быть использованы гидриды, разлагающиеся как необратимо, так и обратимо. Примером гидрида, необратимо разлагающегося при нагреве, является гидрид алюминия AlH_3 . Используя этот гидрид при его нагреве до относительно невысокой температуры около 413 К, можно получить давление в несколько килобар. Ранее этот гидрид достаточно часто использовался в лабораторных установках для создания высокого давления водорода. Гидрид был доступен, так как выпускался промышленностью в качестве добавки для повышения тяги твердотопливных ракетных двигателей. Но выпускался он в Узбекистане, и с распадом СССР его производство прекратилось.

Недостатком использования гидрида алюминия может быть то, что выделяемый при разложении газ загрязнен остатками органического растворителя, который используется при производстве гидрида.

Существует достаточно большое количество гидридов металлов и ИМС, которые могут быть использованы в источниках водорода с возможностью их перезаправки. Из них наиболее часто используются гидриды LaNi_5 и V. Возможность использования LaNi_5 или ИМС на его основе была обусловлена тем, что в СССР была изготовлена партия из нескольких сотен килограммов этого ИМС, поэтому он был доступен. Привлекательность использования гидрида ванадия состоит в том, что с его помощью можно создать высокое давление водорода при нагреве гидрида до относительно низких температур.

Несомненным преимуществом использования обратимых гидридов металлов для создания источников водорода является то, что чистота выделяющегося газа может достигать 99,999 % [5].

В некоторых случаях конструируются сложные источники, в которых используется несколько гидридов металлов. На рис. 4 приведен пример построения трехступенчатого источника водорода, на каждой из которых используется свой гидрид [6].

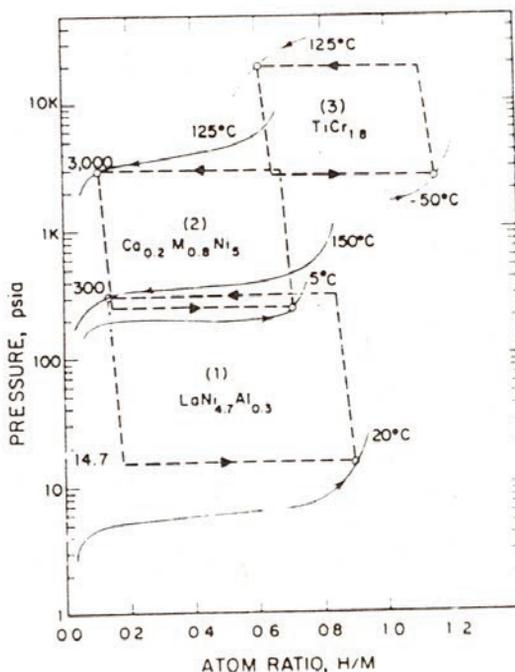


Рис. 4. Пример построения многоступенчатого компрессора на основе гидридов ИМС

Газ последовательно передается из одной ступени в другую. Принцип работы источника, состоящего из нескольких последовательно расположенных ступеней, заключается в том, что на каждой последующей ступени используется гидрид, для синтеза которого необходимо большее давление, но и сам он при разложении может обеспечить большее давление. Представленный на рис. 4 источник обеспечивает получение газа с выходным давлением около 690 бар при его давлении на входе около 0,7 бар. В литературе описано достаточно много аналогичных по принципу работы источников, но все они используют ИМС, так как с помощью введения различных добавок их достаточно легко модифицировать с целью изменения давлений, требующихся для синтеза или получаемых при нагреве. Но у ИМС есть один существенный недостаток – гидрогенолиз при высоких давлениях водорода и высокой температуре. Суть этого явления состоит в том, что в результате взаимодействия с водородом из ИМС выделяется бинарный гидрид, более устойчивый с точки зрения термодинамики, чем гидрид ИМС. В результате свойства гидрида

ИМС изменяются – обычно он теряет часть емкости водорода, который можно извлечь при относительно невысокой температуре, а получаемое при нагреве давление водорода снижается. Поэтому в источниках водорода высокого давления предпочтительнее использовать бинарные гидриды, т. е. гидриды, состоящие только из двух элементов – водорода и одного металла.

По нашему мнению, лучшим гидридом для использования в источниках водорода высокого давления является дигидрид ванадия. В качестве основного недостатка дигидрида ванадия можно назвать достаточно высокие давления водорода, требуемые для синтеза дигидридной фазы ванадия. На рис. 5 показаны изотермы равновесных давлений сорбции над дигидридной фазой ванадия [7].

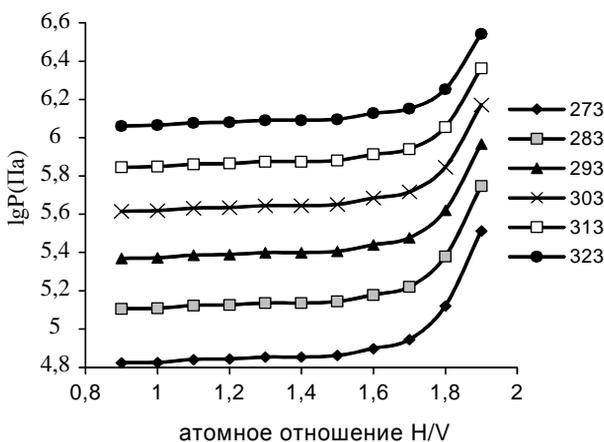


Рис. 5. Температурная зависимость равновесного давления сорбции H_2 в системе VH_2-H_2

Видно, что, например, для получения дигидрида ванадия с достаточно большой концентрацией водорода при комнатной температуре необходимо давление около 1 МПа. Правда, из-за высоких коэффициентов диффузии водорода в ванадии его синтез достаточно быстро может происходить и при пониженных температурах. Для получения гидрида, например, при температуре тающего льда требующееся давление составляет уже около 0,3 МПа.

При разложении гидрида ванадия можно получить достаточно высокие давления при нагреве до относительно низких температур. Зависимости равновесных давлений десорбции для дидейтерида ванадия показаны на рис. 6 [8].

Видно, что давление около 350 МПа можно получить уже при нагреве до температуры порядка 571 К. При более высоких температурах можно получить давления, превышающие 1000 МПа. Расчеты показывают, что при нагреве до 973 К источник протия на основе ванадия может создать давление 1750 МПа, а источник дейтерия – 2250 МПа. Указанные давления достаточны для проведения большинства необходимых исследований.

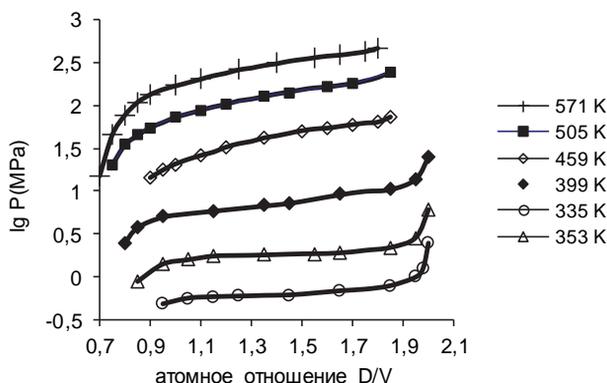


Рис. 6. Температурная зависимость равновесного давления десорбции D_2 в системе VD_2-D_2

В нашем институте было создано семейство источников изотопов водорода различного назначения. Их характеристики в качестве примера представлены в таблице.

Основные характеристики термодесорбционных источников

Тип источника	Рабочее давление, МПа	Масса ванадия, г	Объем газа, л	Изотоп
P41	50	1000	~440	D_2
P27	100	90	~39	D_2, T_2
M69	50	7000	~3000	D_2
P65	160	254	~110	H_2, D_2
P48	300	165	~70	H_2, D_2, T_2
P80	300	354	~155	D_2
П36	500	80	~35	H_2, D_2
П50	750	160	~70	H_2, D_2

Рабочий диапазон давлений источников составляет от 50 до 750 МПа. Здесь надо подчеркнуть, что максимальное давление ограничено только прочностными характеристиками корпуса источника, а не свойствами гидрида ванадия. Объем генерируемого газа составляет от 35 до 3000 л. Разработаны источники для всех трех изотопов водорода, включая тритий.

Как уже говорилось, источники изотопов водорода могут развивать давления, значительно превышающие 1000 МПа, и их рабочее давление ограничено прочностными характеристиками корпусов, что необходимо учитывать при проектировании источников. Превышение рабочих давлений или температур чревато авариями. Для оценки безопасных режимов эксплуатации источников следует пользоваться следующим критерием:

$$P_{\text{раб}} \leq \ln \left(\frac{\varnothing_{\text{внешн}}}{\varnothing_{\text{внутр}}} \right) \cdot \sigma_{0,2}, \quad (1)$$

где $\sigma_{0,2}$ – предел текучести металла, $\varnothing_{\text{внешн}}$ и $\varnothing_{\text{внутр}}$ соответственно, внешний и внутренний диаметры корпуса источника.

Для сплава ЭИ787 (08ХН35ВТЮ-ВД), рекомендуемого нами для изготовления сосудов высокого давления, $\sigma_{0,2} = 1200$ МПа, а для большинства нержавеющей сталей $\sigma_{0,2} = 500$ МПа. Эта формула применима для оценки любых трубчатых элементов, т. е. корпуса источника водорода, реакционного сосуда для образца и трубопроводов установок.

На рис. 7 приведены зависимости предела прочности и предела текучести для сплава ЭИ787.

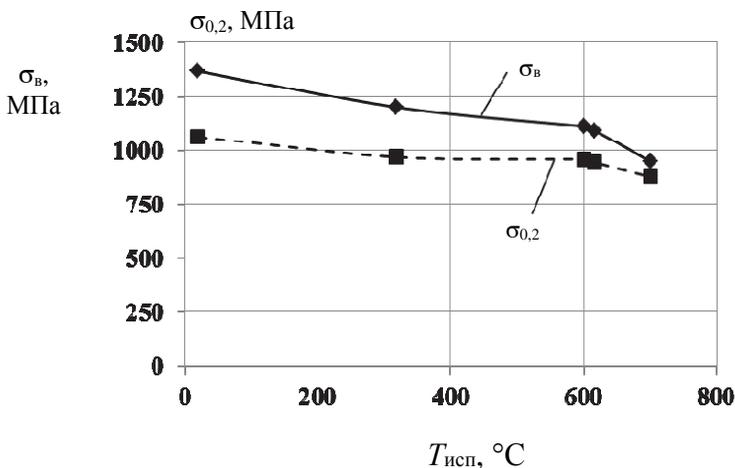


Рис. 7. Зависимость предела текучести ($\sigma_{0,2}$) и предела прочности ($\sigma_{\text{в}}$) сплава ЭИ787 от температуры

Как видно из рис. 7, прочностные характеристики сплава снижаются с ростом температуры. Предельная температура, при которой используются наши источники, составляет 973 К (700 °С). При более высокой температуре падение характеристик уже катастрофическое. Предел текучести материала всегда меньше предела прочности, поэтому при расчетах ориентируются на предел текучести. Исходя из представленных зависимостей, можно рассчитать допустимые рабочие характеристики изготовленного источника или спроектировать источник с необходимыми рабочими характеристиками.

При конструировании источников следует учитывать еще один аспект – расширение металла при гидрировании. Свободный объем в источнике должен быть минимальным для повышения степени использования газа и создания максимально возможного давления, но, с другой стороны, при выборе начальной плотности металла следует учитывать его расширение при гидрировании, так как давление на стенки расширяющегося металла может значи-

тельно превосходить давление, на которое рассчитан корпус источника. Например, при конструировании источников на основе ванадия мы закладываем его столько, чтобы начальная его плотность в источнике составляла 0,675 от кристаллической плотности, т. е. пористость составляла 32,5 %. В этом случае пористость источника после насыщения ванадия сокращается до 5 %. Не стоит пытаться делать ее меньше, так как это может привести к разрыву корпуса. И еще одна тонкость: на выходе источника на основе металлгидрида обязательно должен стоять фильтр. Известно, что гидрид при чередовании циклов сорбции и десорбции измельчается. Поэтому вынос из источника вместе с газом мелкодисперсного гидрида неизбежен. Попадая в вентили, он выводит их из строя. Вот зачем нужен такой фильтр. Если штуцер источника, к которому подсоединяется трубопровод, не нагревается, его можно просто набить обычной ватой. Это очень эффективный фильтр. Если нагревается – стекловатой. Также ватой рекомендуется набить штуцеры на входе вентиляей.

Вкратце коснемся других элементов установок высокого давления водорода. Датчики давления здесь затрагиваться не будут, так как они, практически, всегда промышленного производства. Надо лишь напомнить, что это должны быть датчики в водородостойком исполнении. Первые буквы в обозначении таких импортных датчиков НР, или их мембраны должны быть изготовлены из стали 316L.

В качестве термопар удобно использовать термопарный кабель марки КТМС. Такой кабель содержит 2 провода ХА или ХК. Эти провода помещены в чехол из нержавеющей стали. Наружный диаметр чехла составляет 1,5 мм, что делает удобным его герметизацию путем простой пайки припоем типа ПСр места ввода термопары в установку. В обязательном порядке термопара со стороны спая должна быть герметизирована защитным колпачком для предотвращения утечки газа из установки через термопару.

Для соединения элементов установки между собой могут использоваться трубопроводы с различными типами стыковки. Импортные датчики или вентили высокого давления, как правило, имеют стыковку, представляющую из себя коническое углубление, в которое вкладывается и поджимается трубопровод, конец которого также сточен «на конус». Под действием давления газа трубопровод в более тонкой, сточенной части деформируется, расходится и поджимается к конусу на датчике. Недостаток такого соединения заключается в том, что оно является фактически одноразовым, предназначенным для стационарной стыковки. При отсоединении, как правило, на стенках возникают микроскопические задиры, делающие невозможным повторное использование соединения. Кроме того, указанный способ стыковки не всегда обеспечивает герметичность в условиях низкого давления или вакуума, где отсутствует деформация стенок трубки. Чтобы устранить это, между трубкой и гнездом необходимо ставить прокладку из тонкой листовой меди. Прокладка необходимой формы легко формируется непосредственно в гнезде путем легкого вдавливания в него куска медного листа. Применение такой прокладки обеспечивает возможность многократного разбора соединения и его герметичность даже в вакууме.

Теперь остановимся на том, какие свойства гидридов металлов изучают с помощью установок, предназначенных для работы с высоким давлением водорода. Уже упоминалось о получении гидридов, для синтеза которых требуется высокое давление водорода, например, гидридов Fe, Ni, Mo, W, Cr, Mn, Pt, Rh для дальнейшего исследования их свойств. Для гидридов этих металлов интерес представляют, в первую очередь, фазовые диаграммы систем *гидрид – водород*. Состояние системы характеризуется тремя параметрами – давлением, температурой и концентрацией водорода, так называемыми P – T – C -соотношениями. В качестве примера на рис. 8 показана трехмерная диаграмма системы Ti–H (справа) и сечение этой диаграммы C – T при давлении 50 МПа [9].

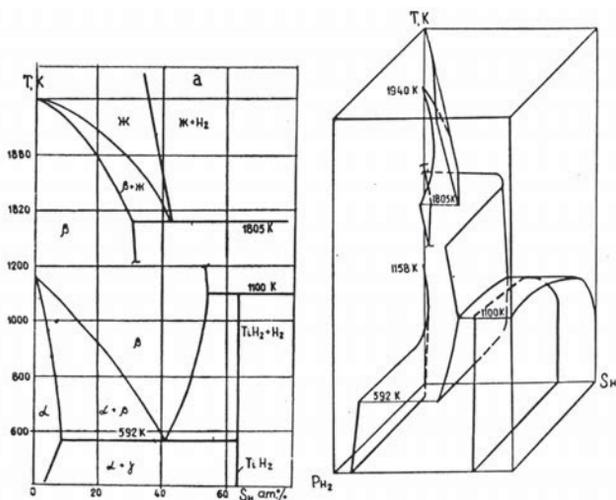


Рис. 8. Трехмерная диаграмма системы Ti–H₂ в координатах P – T – C (справа) и сечение этой диаграммы в координатах T – C при давлении 50 МПа

Надо отметить, что измерения при одновременном изменении трех этих параметров затруднительны, а порой и невозможны. Измерения проводят, зафиксировав один параметр и изучая взаимную зависимость двух других параметров, как это показано в левой части рис. 8 при фиксированном давлении 50 МПа. Следует иметь в виду, что фазовые диаграммы, построенные при разных давлениях водорода, как правило, отличаются друг от друга. В качестве примера на рис. 9, 10 показаны фазовые диаграммы системы Ti–H, полученные при давлениях водорода менее 30 МПа [10] и 5000 МПа [11]. Как видно, положения границ раздела фаз заметно различаются. Кроме того, на диаграмме, полученной при давлении 5000 МПа, наблюдаются фазы, отсутствующие на диаграмме при давлениях менее 30 МПа. В частности, это фазы k , δ' и фаза, расположенная между фазами δ и δ' .

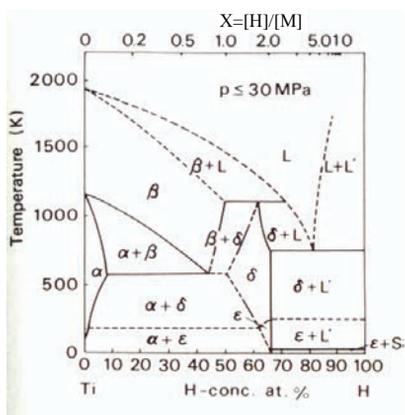


Рис. 9. Фазовая диаграмма системы Ti-H₂ при давлении менее 300 МПа

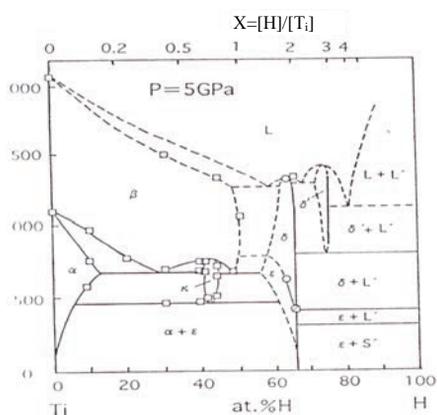


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы Ti-H₂ при давлении 5000 МПа

При сверхвысоких давлениях чаще всего фазовые переходы для гидридов этих металлов определяют методом измерения электрического сопротивления. Таким способом определяются границы температур их фазовых переходов II рода в зависимости от давления водорода. На рис. 11 в качестве примера приведены зависимости температур точки Кюри для гидрида и дейтерида никеля [12].

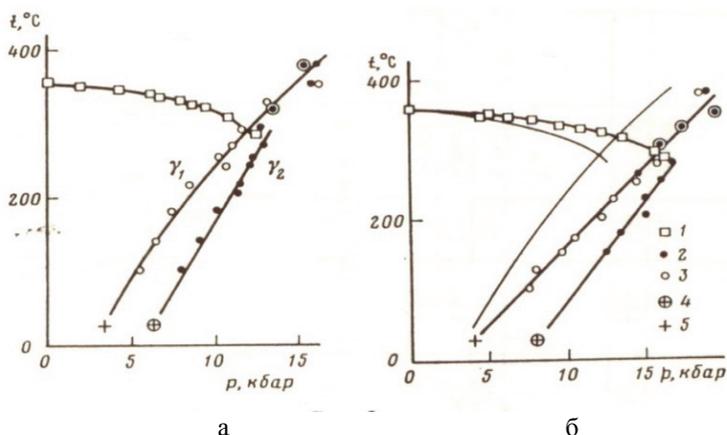


Рис. 11. Фазовые T - P -диаграммы систем Ni-H (а) и Ni-D (б)

Наиболее часто для построения фазовых диаграмм, определения границ раздела фаз используются изотермы, т. е. зависимости P от C при постоянной T . В качестве примера на рис. 12 приведены изотермы, т. е. зависимости равновесного давления в системе Pd-H₂ от концентрации газа в гидриде при фиксированной температуре из работы [13].

По изменению характера зависимостей можно определить положения границ раздела фаз. Здесь видны границы разделов $\alpha \leftrightarrow (\alpha + \beta)$ и $(\alpha + \beta) \leftrightarrow \beta$ фаз.

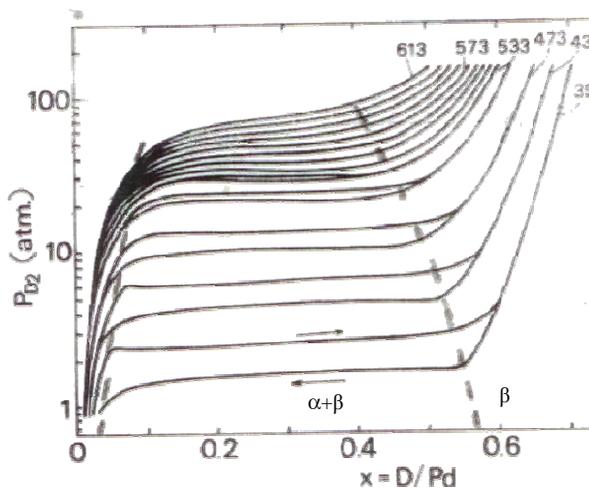


Рис. 12. Изотермы P - T - C для системы Pd-H_2

Еще одним направлением исследования свойств гидридов, в том числе и при высоких давлениях, является определение термодинамических параметров их образования или разложения. Расчет термодинамических параметров обычно производится на основании обработки изотерм, полученных при нескольких температурах, по уравнению Вант-Гоффа:

$$RT \ln P = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, ΔH и ΔS – энтальпия и энтропия образования гидрида соответственно.

Но в ходе исследований при высоком давлении необходимо использовать уравнения, учитывающие отличия реальных газов при высоких давлениях от идеальных. В первую очередь это то, что вместо давления в уравнениях фигурирует значение летучести. Летучесть – это термодинамическая функция, используемая для расчетов свойств реальных газов с использованием термодинамических соотношения для идеальных газов при повышенных давлениях. Она аналогична понятию активности для растворов и является функцией давления, температуры и концентрации компонентов в смеси. Поэтому при высоком давлении уравнение типа Вант-Гоффа имеет вид:

$$RT \ln f = \Delta H - T\Delta S, \quad (3)$$

где f – летучесть H_2 .

В области низких давлений водорода при расчетах возможно использование значений давления, но уже при давлении 10 МПа разница между значением давления и значением летучести при комнатной температуре составляет около 6 % (значения летучести выше значений давлений). Значения летучестей при заданных значениях давления и температуры приведены, например, в работах [14, 15].

Различие между значениями давления и соответствующими им значениями летучести тем больше, чем больше давление и меньше температура. Поэтому различие хорошо заметно, например, для дигидрида ванадия, для которого высокие равновесные давления водорода при десорбции можно получить при нагреве до относительно низких температур. На рис. 13 показаны зависимости равновесных давлений десорбции и соответствующих летучестей от температуры для системы *дигидрид ванадия – водород* [16].

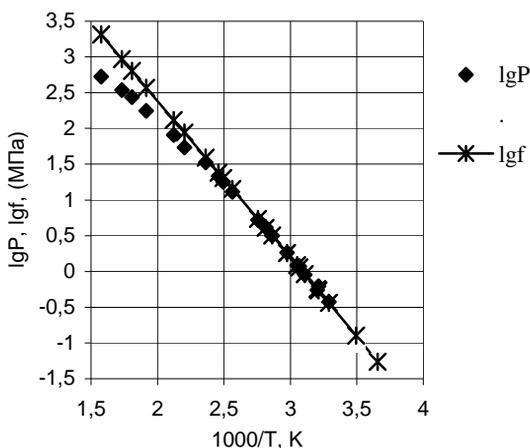


Рис. 13. Зависимости равновесных давлений десорбции и летучестей от температуры для системы *дигидрид ванадия – водород*

В области высоких давлений разница между этими параметрами хорошо видна. Приведены уравнения полученных температурных зависимостей [16]:

$$\lg_{10} f (\text{МПа}) = -\frac{2190}{T} + 6,75; \quad R^2 = 0,985, \quad (4)$$

$$\lg_{10} P (\text{МПа}) = -\frac{1881}{T} + 5,86; \quad R^2 = 0,955. \quad (5)$$

Видно, что температурная зависимость давления также достаточно хорошо лежит на прямой. Однако рассчитанная на основе давлений энтальпия образования дигидрида ванадия была бы занижена на 14 % по сравнению с более правильным расчетом, исходя из летучести. Таким образом, при высоких давлениях использование значений летучести вместо значений давления обязательно.

Список литературы

1. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. Investigation of isotopic effects in the system hydrogen-vanadium hydride // Book of abstracts of Int. Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2000). October 1–6, 2000, Noosa, Queensland, Australia. P. 260.
2. Глухих И. Н., Лопота В. А., Соколов Б. А., Щербаков А. Н. Установки с электролизерами воды высокого давления // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 11. С. 73–78.
3. Wakamory K., Filipek S. M., Samaoka A. // Rev. Scientific Instruments. 1983. N 54. P. 1410.
4. Клямкин Н. С., Карих А. А., Демидов В. А., Вербецкий В. Н. Термодинамическое исследование систем $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ и $\text{TiMn}_2\text{-H}_2$ в области давлений до 200 МПа // Неорганические материалы. 1992. Т. 29, № 9. С. 1233–1237.
5. Андреев Б. М., Перевезенцев А. Н. Получение высокочистых инертных газов и водорода // Высокочистые вещества. 1990. № 2. С. 23–39.
6. Kit Heung L. Multistage metal hydride compressor // Solid Storage Science and Engineering Meeting. Los Alamos, 1985. DP-MS-85-83.
7. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. Synthesis of the dihydride phase of vanadium // J. of Alloys and Compaunds. 2005. № 404–406. P. 35–37.
8. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A. Equilibrium pressure of protium and deuterium over vanadium dihydride phase // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. 2002. N 255–264. P. 255–264.
9. Шаповалов В. И., Сердюк Н. П., Титков А. Л. Диаграмма состояния титан – водород // Известия вузов. Сер. Цветная металлургия. 1983. № 6. С. 74–78.
10. Fukai Yuh. The Metal-Hydrogen Systems. Basic Bulk Properties. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
11. Nakamura Kengo, Fukai Yuh. High-pressure studies of high-concentration phase of the Ti-H system // J. of Alloys and Compaunds. 1995. N 231. P. 46–50.
12. Понятовский Е. Р., Антонов В. Е., Белаш И. Т. Переходные металлы VI–VIII групп при высоком давлении водорода // Неорг. материалы. 1978. Т. 14, № 9. С. 1570–1580.
13. Wicke E., Blaurock J. // Less-Common Metals. 1973. N 30. P. 351.
14. Hemmes H., Driessen A., Griessen R. Thermodynamic properties of hydrogen at pressure up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K // J. Rhys. C. Solid State Phys. 1986. N 19. P. 3571–3585.
15. Tkacz M., Litwiniuk A. Useful equation of hydrogen and deuterium // J. of Alloys and Compounds. 2002. Vol. 330–332. P. 89–92.
16. Golubkov A. N., Yukhimchuk A. A., Kononenko A. A. Thermodesorption of vanadium – based hydrogen isotope sources // Fusion Sci. and Tech. 2005. Vol. 48, N 1. P. 527–533.