

Э.В. Приходько, В.Ф. Мороз, О.В. Кукса

ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕЖ-АТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСПЛАВАХ С УЧАСТИЕМ ВОДОРОДА

Разработаны физико–химическая модель и методика расчета параметров межатомного взаимодействия с участием водорода. Изучено влияние этих параметров на растворимость водорода в металлах и сплавах.

Современное состояние вопроса.

Модель парного взаимодействия [1,2], используемая нами при описании влияния межатомного взаимодействия в расплавах и твердых растворах на формирование их структуры и свойств, позволяет при заданном межатомном расстоянии (d) произвести расчет эффективных зарядов Z и ряда зависящих от них характеристик электронного распределения для любой конкретной пары атомов. При этом эффективные заряды (Z) всех компонентов изменяются не дискретно, а сообразно с характеристиками конкретного кристаллографического окружения. На основе такой трактовки элементарного акта парного взаимодействия разработаны физико–химические модели структуры металлических [3,4] и солевых [5–7] систем в расплавленном и твердом состояниях. Их общей стратегической целью является компенсация отсутствия достоверной информации, записанной в терминах d , о взаимном расположении атомов в растворах и расплавах путем расчета среднестатистического d в аналогичной по составу полностью разупорядоченной гомогенной системе. Тем самым при сопоставлении многокомпонентных систем разных типов и составов сравниваются между собой модельные характеристики структуры, в расчёт которых заложены изначальные свойства атомов (Ru^O и $tg\alpha$), образующих данное вещество.

Согласно этим представлениям твердый раствор или его расплав трактуется как химически единая система, влияние состава которой на структуру и свойства определяется соотношением параметров межатомных связей в первой и второй координационных сферах.

В работе [8] установлено, что в качестве общей модели для неорганических кристаллов и молекул может быть использована модель ОЦК – упаковки. В этом случае предполагается, что соотношение между Z для первой (Z^X) и второй (Z^Y) координационных сфер описывается уравнением:

$$4Z^X = -Z^Y \quad (1)$$

По физическому смыслу оно выражает в терминах Z интегральное условие равновесия сил притяжения и отталкивания, действующих на любой атом в такой структуре со стороны партнеров его связей в первой и

второй координационных сферах. Использование этой модели открывает новые возможности для полуэмпирического обобщения опытных данных о свойствах расплавов и продуктов их кристаллизации. Эти возможности связаны с разработкой единой формы кодировки информации о составе расплавов и соединений в виде сочетания интегральных и парциальных модельных параметров межатомного взаимодействия.

Постановка задачи.

Основными парциальными параметрами модели являются эффективные заряды (Z_i), определяемые для каждой пары реагентов ($Z_{i(i-j)}$), и их среднестатистические значения ($Z_{\text{ср.}}$), характеризующие зарядовое состояние каждого из компонентов в расплаве или растворе заданного состава. Интегральными характеристиками структуры расплава до и после затвердевания являются химический эквивалент его состава (Z^Y), суммирующей данные о зарядах компонентов с учетом вероятностей образования связей разного типа, и структурный параметр (d), пропорциональный среднестатистическому расстоянию между атомами. По физическому смыслу эти параметры подобны понятиям общеизвестных электронного и размерного факторов У.Юм–Розери, получившим широкое освещение в литературе при описании закономерностей формирования структур соединений в зависимости от их состава. В такой же мере аналогом электрохимического фактора (обычно электроотрицательности) можно считать параметр $\text{tg}\alpha$, определяемый по его парциальным значениям для атомов каждого из компонентов [1,2]. Основным объектом исследований с помощью этой модели на первых стадиях были металлические [3,4] и солевые [5–7] расплавы. Последующие исследования показали, что определение упомянутых выше параметров является эффективным методом «свертки» информации о составе кристаллических и молекулярных соединений, многокомпонентных (включая гетерофазные) твердых растворов [8,9].

Изложение основных материалов исследования.

Расчет параметров Z^Y и d в квазихимическом приближении позволил установить, что для большого числа бинарных и более сложных соединений в твердом или расплавленном состоянии ввод этих параметров в качестве промежуточного звена в связь между составом и термодинамическими свойствами позволяет линеаризировать сложные концентрационные зависимости этих свойств от состава, что существенно облегчает последующее обобщение описательными моделями экспериментальной информации в виде, удобном для оценки ее достоверности и прогнозирования свойств неизученных систем [2].

Сопоставление наших данных (табл. 1) с результатами первопринципных расчетов электронной структуры диборидов переходных металлов [10] показало, что все основные (в традиционной интерпретации) параметры этой структуры функционально связаны ($r \geq 0,95$) с сочетанием

предложенных нами критериев. Эти связи конкретизованы в виде уравнений:

$$KBE = 15,04 - 3,16 d - 1,77 Z^Y - 5,427 \operatorname{tg} \alpha, \quad (2)$$

$$q_{(M)} = 39,13 - 10,56 d - 4,95 Z^Y - 5,06 \operatorname{tg} \alpha, \quad (3)$$

$$V_{val} = 3,14 - 1,17 d - 0,062 Z^Y - 7,32 \operatorname{tg} \alpha, \quad (4)$$

где KBE , $q_{(M)}$, V_{val} – концентрации валентных электронов, заряд атомов металла и общая ширина валентной зоны соответственно. Аналогичные примеры можно привести с металлическими расплавами.

Таблица 1. Модельные характеристики электронной структуры некоторых диборидов

Соединение	Z^Y , e	$d \cdot 10^{-1}$, нм	$\operatorname{tg} \alpha$	Соединение	Z^Y , e	$d \cdot 10^{-1}$, нм	$\operatorname{tg} \alpha$
TiB_2	1.0994	2.547	0.1603	NbB_2	1.3169	2.539	0.153
VB_2	1.1819	2.427	0.157	MoB_2	1.4327	2.4357	0.1503
CrB_2	1.2756	2.330	0.154	TcB_2	1.2322	2.432	0.1553
MnB_2	1.1209	2.394	0.1593	LaB_2	1.2086	2.978	0.1563
FeB_2	1.0758	2.347	0.1613	HfB_2	1.236	2.687	0.1553
YB_2	1.0668	2.897	0.162	WB_2	1.4677	2.459	0.1497

В частности, в работе [11] по экспериментальным данным об электросопротивлении, магнитной восприимчивости, вязкости и плотности расплавов железа с бором, углеродом и фосфором (до 20 ат.% каждого в отдельности) определены электронные и структурные характеристики межатомного взаимодействия в расплавах. Анализ этих результатов показал, что приведенные ниже уравнения для эффективного числа свободных электронов (Z^*), числа заполненных d – состояний (Zd), волнового числа (K_F) и сдвига фазы (n) характеризуются коэффициентами корреляции между левой и правой частями на уровне 0,99:

$$Z^* = 1,148 Z^Y - 0,034d + 4,13 \operatorname{tg} \alpha - 1,122 \quad (5)$$

$$Zd = 1,854 Z^Y - 0,125d + 7,25 \operatorname{tg} \alpha + 4,4 \quad (6)$$

$$K_F = 6,5 Z^Y - 1,21d + 45,68 \operatorname{tg} \alpha + 2,07 \quad (7)$$

$$n_2 = 0,584 Z^Y + 0,035d + 2,25 \operatorname{tg} \alpha + 1,397 \quad (8)$$

Эти и другие подобные примеры [9] свидетельствуют о том, что высокая точность описательных моделей типа (2)–(8) обеспечивается благодаря тому, что сочетание модельных параметров Z^Y , d и $\operatorname{tg} \alpha$ отражает специфику межатомного взаимодействия в каждой из конкретных групп изоструктурных материалов независимо от того, какими параметрами оно описано.

Для реализации рассмотренной методики расчетов параметров межатомного взаимодействия с участием атомов водорода в качестве одного из реагентов для атома водорода были рассчитаны подгоночные парамет-

ры Ru^O и $\text{tg}\alpha$ в уравнении, связывающем эффективный радиус иона (Ru_i^Z) с его эффективным зарядом (Z_i):

$$\lg Ru_i^Z = \lg Ru_i^O - Z_i \text{tg}\alpha, \quad (9)$$

Согласно результатам исследований, изложенным в работе [11] принято, что $Ru_n^O = 0,08$ нм, а $\text{tg}\alpha = 0,4$.

Изучение связи свойств с особенностями межатомного взаимодействия с использованием для простейших гидридов данных о Ru_n^O и $\text{tg}\alpha_n$ атомов водорода позволяет под новым углом зрения рассмотреть вопросы, связанные с его участием в формировании структуры и свойств более сложных, чем рассмотренных в [12], соединений и сплавов. Кодировка информации о составе многокомпонентных интерметаллидов по разработанной методике позволила установить [13], что сорбционная емкость (Н/М) этих материалов по отношению к водороду может быть представлена как функция сочетания интегральных модельных параметров. Учитывая это обстоятельство, были проанализированы данные о значениях отношения H/M , которое отражает число атомов водорода, приходящихся на атом металла, для псевдотройных фаз Лавеса типа $Zr(A_x B_{1-x})_2$, где A – ванадий, марганец или хром, а B – железо или кобальт. В результате установлено, что зависимость H/M от интегральных параметров для совокупности сплавов $Zr(V_x Co_{1-x})_2$, $Zr(Cr_x Co_{1-x})_2$, $Zr(Mn_x Co_{1-x})_2$, $Zr(V_x Fe_{1-x})_2$, $Zr(Cr_x Fe_{1-x})_2$ и $Zr(Mn_x Fe_{1-x})_2$ описывается одним общим уравнением:

$$H/M = 24,79 d + 12,15 Z^Y + 42,55 \text{tg}\alpha - 103,95 \quad (10)$$

Столь же перспективными представляются методика и результаты обобщения по аналогичной схеме данных об энтальпиях образования гидридов интерметаллидов [13].

Отметим, что и раньше неоднократно предпринимались попытки связать сорбционную емкость и свойства сплавов накопителей водорода с их составом, электронным строением и физическими свойствами (перечень этих работ приведен в справочнике [14]). Однако задача рассматривалась с позиций традиционных схем кристаллохимии и ионной термодинамики, что предопределило низкую результативность предложенных решений. Учитывая вышеизложенное, рассмотрим с аналогичных позиций экспериментальные данные о растворимости водорода не только в интерметаллидах, но и в других сплавах.

Результаты исследования.

В табл. 2 приведена часть данных, систематизированных в работе [14], о растворимости водорода при разных давлениях (P) в сплавах циркония с $3d$ – переходными металлами. Эта растворимость, обозначенная как X , весьма тесно ($r=0,94$) связана с сочетанием модельных параметров, дополненных учётом давления (P):

$$X = 8,595 - 0,206 P + 9,858 d - 8,44 Z^Y - 258,5 \text{tg}\alpha \quad (11)$$

Таблица 2. Растворимость водорода в некоторых сплавах циркония

Соединение $Zr_mB_nH_x$	Содержание водорода, (X)	P, МПа	Модельные параметры структуры фаз без водорода			Расчётные значения X в $Zr_mB_nH_x$
			$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	$\text{tg}\alpha$	
ZrCr ₂	3,8	0,1	3,108	2,096	0,0687	3,76
ZrMn _{1/8}	3	5	3,199	1,856	0,0791	2,99
ZrMn ₂	3,9	1	3,188	1,834	0,0793	3,83
ZrMn _{2,4}	3,6	2	3,168	1,791	0,0796	3,72
ZrMn _{3,2}	4	3	3,138	1,717	0,0801	3,71
ZrFe ₂	0,16	6,1	3,123	1,760	0,0883	0,44
Zr ₃ Fe ₂	6,4	6	3,350	1,763	0,0775	5,47
ZrCo ₂	0,3	7	3,157	1,666	0,0893	1,13
ZrCo	3	0,1	3,240	1,785	0,0855	3,35
Zr ₃ Co	6,8	0,1	3,370	1,716	0,0798	6,68
ZrNi ₃	1,7	0,1	3,104	1,459	0,0995	1,15
ZrNi	2,8	0,1	3,236	1,705	0,091	2,55
Zr ₂ Ni	4,5	0,1	3,319	1,712	0,0853	4,80
Zr _{0,36} Ni _{0,64}	0,58	2,5	3,167	1,602	0,0958	1,01

Аналогичная ситуация установлена при изучении растворимости водорода в сплавах на основе Ti, Hf и Y с 3d – металлами. Эти результаты (табл.3) совместно с данными табл. 2 можно обобщить уравнением:

$$X = 23,82 - 0,066 P + 7,11 d - 11,9 Z^Y - 264,9 \text{tg}\alpha, \quad (12)$$

уровень точности которого ($r=0,835$) определённо уступает аналогичному показателю для каждой группы сплавов в отдельности (рис.1). Как следует из подобных сопоставлений причиной снижения точности аппроксимации всего массива опытных данных в области высоких значений X является существенный их разброс, характерный для сплавов иттрия. Нужно отметить в связи с этими результатами, что уже в период появления первых обобщающих работ о свойствах и закономерностях образования структуры гидридов переходных металлов к числу основных были отнесены вопросы о том, являются ли такие фазы истинными химическими соединениями и какова их химическая природа. При поиске ответов на эти вопросы предлагалось принимать во внимание разностороннюю реакционную способность водорода и возможность перехода его атомов в разные валентные состояния, поскольку водород является очень гибким реагентом, свойства его существенно зависят от свойств партнера связи и условий взаимодействия.

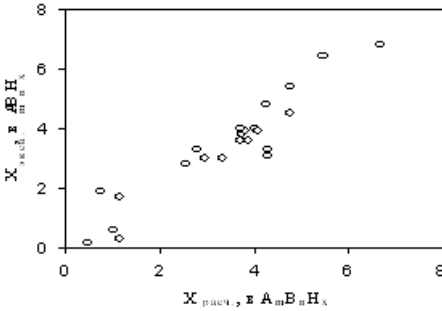


Рис.1. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (12) значений растворимости водорода (X в AmB_nH_x) в системах Zr – 3d металлы.

Возможность выразить величину X как функцию интегральных параметров взаимодействия растворителя является, на наш взгляд, убедительной конкретизацией этой плодотворной идеи.

Так, приведенные в работе [15] данные по растворимости водорода в расплавах Fe–Al, Fe–B, Fe–Ge, Fe–Ta, Fe–Sn и Fe–Zr при различных температурах и концентрациях второго компонента (частично эти данные приведены в табл.4) связаны с интегральными параметрами межатомного взаимодействия d , Z^Y и $\text{tg}\alpha$ и температурой (t) растворения (выборка составляет 228 расплавов) уравнением:

$$[H] \cdot 10^4, \text{ масс\%} = 61,81 + 32,54d - 24,99Z^Y - 165,27\text{tg } \alpha + 0,0247t \quad (r=0,967)$$

Интегральные параметры структуры расплавов рассчитывали с учётом содержания водорода.

Следует отметить, что корреляция растворимости водорода с параметрами межатомного взаимодействия для каждой из систем в отдельности более высокая – $r > 0,98$.

Таблица 3. Растворимость водорода в некоторых сплавах на основе титана, гафния и иттрия

Соединение $Me_mB_nH_x$	Содержание водорода, (X)	P , МПа	Модельные параметры структуры фаз без водорода			Расчётные значения X в $Me_mB_nH_x$
			$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y, e	$\text{tg}\alpha$	
TiCr ₂	2	7	2,978	1,9992	0,0723	1,58
TiMn _{1,5}	2,4	2	3,068	1,7768	0,0832	2,32
TiFe	1,9	2	3,036	1,7341	0,0865	1,72
TiCu	1	0,1	3,086	1,5162	0,1015	0,82
Ti _{0,35} Cu _{0,65}	0,4	0,1	3,053	1,4217	0,1064	0,42
Ti ₂ Ni	2,7	0,09	3,105	1,5589	0,0927	2,78
HfV ₂	4,5	0,2	3,231	1,978	0,0733	3,82

Hf ₂ Fe	3,3	0,3	3,289	1,899	0,076	4,45
HfCo	3,2	2	3,229	1,842	0,083	2,60
Hf ₂ Ni	3,2	2	3,222	1,763	0,089	2,04
YFe ₃	4,8	0,1	3,167	1,551	0,0885	4,43
YCo ₅	2,8	5	3,134	1,3415	0,0958	4,43
Y ₃ Co	8	5	3,657	1,4021	0,0918	8,48
Y ₂ Ni ₇	3	5	3,208	1,3189	0,104	3,05
Y ₃ Ni ₂	7,5	5	3,535	1,5249	0,0972	4,73
Y ₃ Ni	8	5	3,674	1,446	0,0945	7,37

Таблица 4. Растворимость водорода в некоторых расплавах железа с Al, B, Ge, Ta, Sn и Zr при 1548°C и их интегральные параметры межатомного взаимодействия.

Состав	Me, ат %	Me, масс %	H, масс % 10 ⁴	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y, e	tg α	$-Z_{cp, H}, e$
Fe–Al–H	14,67	7,67	19,97	2,8461	1,2840	0,0983	0,1725
	30,33	17,39	16,17	2,8702	1,3581	0,1088	0,1934
Fe–B–H	32,92	8,67	10,14	2,5268	1,2771	0,1243	0,0130
	52,92	17,85	2,03	2,4175	1,2023	0,1462	0,0004
Fe–Ge–H	8,60	10,90	17,65	2,7625	1,3328	0,0876	0,1137
	17,04	21,07	13,0	2,7200	1,4919	0,0869	0,0900
Fe–Ta–H	5,25	15,22	23,15	2,8419	1,3028	0,0870	0,1808
	10,00	26,47	21,75	2,9036	1,4403	0,0857	0,1984
Fe–Sn–H	4,90	9,87	21,0	2,8432	1,2647	0,0876	0,1639
	9,50	18,24	19,40	2,8569	1,3746	0,0869	0,1715
Fe–Zr–H	2,86	4,58	28,19	2,8660	1,2108	0,0881	0,1775
	4,67	7,40	32,33	2,8891	1,2562	0,0879	0,1907

По аналогичной схеме рассмотрена связь растворимости водорода в расплавах железа с углеродом [16], ванадием [17], титаном [18], кобальтом [19], хромом, молибденом и никелем [20] при различном содержании второго компонента с интегральными параметрами межатомного взаимодействия. Однако в этом случае, в отличие от предыдущего, при расчетах Z^Y , d и tg α содержание растворенного водорода не учитывалось, что предопределило отличие числовых коэффициентов уравнений (12) и (13). Корреляция растворимости с интегральными параметрами на выборке из 79 расплавов получена в виде уравнения:

$$[H] \text{ см}^3/100\text{г металла} = 215,028 + 10,814d + 2,427Z^Y - 2678,68\text{tg}\alpha + 0,0122t \quad (r=0,92) \quad (14)$$

Для каждой из рассмотренных в отдельности систем Fe–Me коэффициент корреляции в уравнении регрессии, аналогичном (14), более 0,96.

Таким образом, состав расплава (матрицы), представленный посредством свертки в виде интегральных параметров физико-химической модели, определяет абсорбционную способность расплава по отношению к водороду. Это даёт возможность описать одним уравнением (14) растворимость водорода в рассмотренных системах на основе железа [16–20].

Растворимость водорода в каждом из расплавов $3d$ – металлов с кремнием (системы Fe–Si–H, Mn–Si–H, Co–Si–H, Ni–Si–H и Cr–Si–H [23,24]), а также в системах Ni–Al–H, Ni–Co–H, Ni–Au–H, Ni–Fe–H, Ni–Cr–H, Co–Fe–H [21,22] (табл.5) связана с составом, закодированным в модельных терминах уравнением типа:

$$[H] \cdot 10^2, \text{ ат\%} = a_0 + a_1t + a_2d + a_3Z^Y + a_4t\alpha \quad (15),$$

для каждого из которых $r \approx 0,99$.

Описание зависимости растворимости водорода в расплавах $3d$ – металлов с кремнием описывается уравнением:

$$[H] \cdot 10^2, \text{ ат\%} = -2,174 + 0,024t - 9,915d - 17,252Z^Y - 293,185t\alpha \quad (16),$$

$(r=0,88)$

а в расплавах на основе Ni уравнением:

$$[H] \cdot 10^2, \text{ ат\%} = 79,647 + 0,025t - 32,674d - 5,846Z^Y + 3,647t\alpha \quad (r=0,85) \quad (17).$$

Растворимость водорода в сплавах Ti с Al, Nb и V [23,24] (табл.6) описывается уравнением:

$$[H], \text{ масс \%} = 52,987 - 19,527d + 0,194Z^Y - 36,087t\alpha - 35,169Z_{\text{ср.Н}} + 0,0039T \quad (18),$$

$(r=0,977)$

где $Z_{\text{ср.Н}}$ – средний заряд водорода.

Таблица.5. Параметры межатомного взаимодействия в некоторых расплавах $3d$ – металлов с кремнием и растворимость в них водорода

Состав	$Me, \text{ ат \%}$	$H \cdot 10^{-2}, \text{ ат\%}$	$T, ^\circ \text{C}$	$d \cdot 10^{-1}, \text{ нм}$	Z^Y, e	$\text{tg } \alpha$
Fe–Si–H	10	10,90	1600	2,6944	1,3331	0,0886
	50	2,40	1600	2,4348	1,6757	0,0896
	90	6,70	1600	2,1931	1,3021	0,0909
Mn–Si–H	25	7,30	1445	2,6532	1,6228	0,0845
	50	2,60	1445	2,4964	1,7378	0,0866
	80	3,30	1445	2,3053	1,4929	0,0893
Co–Si–H	10	9,10	1600	2,7188	1,2289	0,0967
	50	2,30	1600	2,4347	1,5966	0,0941
	77,1	5,80	1600	2,2854	1,4580	0,0925
Ni–Si–H	21	7,70	1560	2,5820	1,2970	0,1047
	66	4,40	1560	2,3246	1,4934	0,0969
Cr–Si–H	15	9,70	1600	2,7056	1,7823	0,0701
	50	5,80	1600	2,4894	1,9573	0,0787

Таблица 6. Параметры межатомного взаимодействия в некоторых расплавах Ti с Al, Nb и V и растворимость в них водорода

Состав	Me, масс %	H, %	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y, e	$\text{tg } \alpha$	$-Z_{cpH}$, e	T, K	H _p %
Ti-Al-H	0,179	1,94	2,536	1,0201	0,2383	0,0997	830	1,84
	0,786	0,71	2,8005	1,1386	0,1657	0,1394	830	0,71
	2,36	3,33	2,4237	0,9003	0,2809	0,1295	830	3,52
	3,5	4,83	2,3498	0,7961	0,3077	0,1535	830	4,82
Ti-Nb-H	29,25	3,42	2,4030	0,9227	0,2932	0,1453	673	3,42
	48,44	3,07	2,4117	0,9679	0,2926	0,1481	673	3,38
	58,27	2,86	2,4141	0,9931	0,2914	0,1456	673	3,30
	80,03	2,45	2,396	0,0297	0,2897	0,1253	673	2,81
Ti-V-H	9,6	4	2,3744	0,8740	0,2950	0,1352	700	3,66
	38,44	3,91	2,3612	0,9307	0,2936	0,1320	700	3,86
	58,98	1,7	2,5357	1,2508	0,2274	0,1044	700	1,94
	89,02	1,09	2,5453	1,2789	0,1921	0,0512	700	1,16

Сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (18) значений растворимости водорода приведены на рис.2.

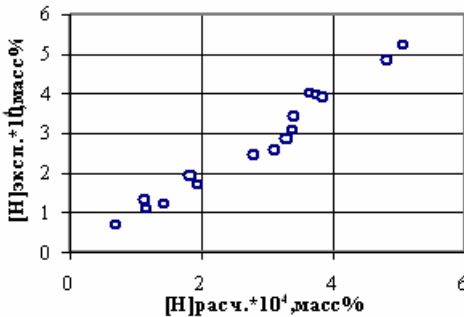


Рис.2. Соотношение между экспериментальными и рассчитанными по уравнению (18) значениями растворимости водорода в сплавах титана.

Выводы.

Полученные результаты дают основание полагать, что после определения сочетания параметров Ru^0 и $\text{tg } \alpha$ в уравнении (9) для атомов водорода развитая в работах [1,9,25] методика физико-химического моделирования и ее количественные критерии могут эффективно использоваться для аналитического обобщения прямой и косвенной информации о межатомном взаимодействии с участием водорода. Недостижимый при других методах обработки той же экспериментальной информации высокий уровень точности рассмотренных описательных моделей в виде уравнений (10)–(18), свидетельствует о больших потенциальных возможностях разработанной методики и целесообразности ее

использования для изучения влияния водорода на формирование свойств сталей и сплавов.

1. *Приходько Э.В.* Металлохимия многокомпонентных систем. М.: Металлургия. –1995. –320 с.
2. *Приходько Э.В.* Методика определения параметров направленного межатомного взаимодействия в молекулярных и кристаллических соединениях. //Металлофизика и новейшие технологии. –1995. –№11. с.54–60.
3. *Приходько Э.В., Петров А.Ф.* Роль направленного межатомного взаимодействия в формировании микронеоднородного строения металлических расплавов. //Изв. вузов. Черная металлургия. –1995. –№1. с.26–38.
4. *Приходько Э.В., Петров А.Ф.* Физико–химические критерии для оценки степени микронеоднородности металлических расплавов. //Металлофизика и новейшие технологии. –1998. – №7. с.64–74.
5. *Prihodko E.V., Petrov A.F.* Physico–chemical criteria for description of the composition effect on salt melt structure and properties. // Functional Materials. –2000. V.7. – № 1. –р.108–113.
6. *Приходько Э.В., Белькова А.И.* Физико–химические критерии для оценки влияния микронеоднородности структуры оксидных расплавов на их свойства. //Теория и практика металлургии. –1998. – № 3. –с.25–28.
7. *Приходько Э.В., Белькова А.И.* Физико–химические критерии для компьютерного моделирования фазовых равновесий в системе «оксидный расплав – продукты кристаллизации». //Неорганические материалы –1999. –т.35. –№ 9. – с.1084–1090.
8. *Prihodko E.V., Moroz V.F.* The role of the atomic interaction directionality in the formation of structures and properties of copounds. //Functional Materials. –2000. – V.7. –№ 4(2). –р.867–892.
9. *Приходько Э.В.* Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. –К.: Наукова думка. –1995. –286 с.
10. *Ивановский А.А., Медведева Н.И., Медведева Ю.Е.* Первопринципные исследования стабильности и электронных свойств боридов металлов. II Дибориды 4d–5d–металлов. //Металлофизика и новейшие технологии. –1999. –т.21. – №12. с.19–33.
11. *Островский О.И., Григорян В.А., Вишкарёв А.Ф.* Свойства металлических расплавов. –М.: Металлургия. 1998. –304 с.
12. *Приходько Э.В., Мороз В.Ф., Кукса О.В.* Методика моделирования межатомного взаимодействия в водородсодержащих соединениях и сплавах.//В сб. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. –Киев: Наукова думка. –2002. –вып.5. –с.199–207.
13. *Кукса О.В., Приходько Э.В.* Влияние межатомного взаимодействия в интерметаллидах на их сорбционную способность по отношению к водороду.. // Доповіді НАНУ. –2000. –№ 7. с.96–100.
14. *Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А.* Сплавы–накопители водорода. –М. Металлургия. –1995. –384 с.
15. *Бан Я. Ш., Фува Т.* Растворимость водорода в сплавах на основе железа. //В сб. Физико–химические основы металлургических процессов. –М.: Наука. – 1973. с.225–235.

16. *Курочкин К.Т., Нижельский П.Е., Умрихин П.Е.* Влияние углерода на растворимость водорода в жидких железоуглеродистых сплавах. //Изв. АН СССР. Отделение технических наук. –1957. –№2. с.19–26.
17. *Якушев А.М., Явойский В.И.* Влияние ванадия на растворимость водорода в жидком железе. //Изв.вузов Черная металлургия. –1962. –№1. –с.52–56.
18. *Морозов А.Н., Данилович Ю.А.* О влиянии давления на растворимость водорода в жидких сплавах железа с титаном. //Изв.АН СССР. Металлы. –1968. –№6. с.220–222.
19. *Абрамычева Л.Е., Костина Т.К.* Растворимость водорода в жидких сплавах железа с кобальтом и никелем. //В кн. Физико–химические исследования металлургических процессов. –1975. –вып.3. –с.55–59.
20. *Курочкин К.Т., В.И.Явойский, Гельд П.В.* Растворимость водорода в жидких сплавах железа. //Сталь. –1952. –№1. –с.7–13.
21. *Гельд П.В., Петрушевский М.С.* Влияние ближнего порядка на растворимость водорода в жидких металлических сплавах. //В сб. Физико–химические основы металлургических процессов. –М.: Наука. –1973. –с.253–266.
22. *Петрушевский М.С., Гельд П.В., Баум Б.А., Костина Т.К.* Расчет растворимости водорода в жидких сплавах хрома, никеля и кобальта с кремнием. //Изв.АН СССР. Металлы. –1971. –№5. –с.28–33.
23. *Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф., Прядко Т.В.* Исследование процессов гидрирования сплавов титана с ванадием. //Металлофизика и новейшие технологии. –2003. –т.25. –№2. –с.235–242.
24. *Лилеева Ю.Я., Чертков А.А., Малючков О.Т.* Исследование диффузии водорода в гидридах сплавов. //Изв.вузов Черная металлургия. –1970. –№3. –с.123–126.
25. *Приходько Э.В., Тогобицкая Д.Н.* Физико–химическое моделирование процессов межатомного взаимодействия в металлургических расплавах. //Вестник ПГТУ. Мариуполь. –1998. –вып.7. –с.72–83.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Д.Н.Тогобицкой