

УДК 546.44.412

ГИДРИДНЫЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)$, $0 < x < 1$

© 2024 г. С. А. Лушников*, Т. В. Филиппова, С. В. Митрохин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 30.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

Выполнен синтез гидридных фаз на основе серии высокоэнтропийных сплавов $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)$, где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0 с объемно-центрированной кубической решеткой. С использованием метода рентгеновской дифракции установлено, что кубическая решетка сплава при реакции гидридообразования сначала трансформируется в тетрагональную и затем в кубическую гранецентрированную. При этом с увеличением содержания ванадия в образцах возрастает доля фазы с кубической решеткой и повышается содержание водорода.

Ключевые слова: гидриды на основе высокоэнтропийных сплавов, химический состав сплавов, объемные эффекты гидридообразования, рентгеновская дифракция

DOI: 10.31857/S0002337X24070083, EDN: LQWPSR

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно проводятся научные исследования высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1–7]. Особенно интересны сплавы, содержащие титан, цирконий и ниобий. Они биологически совместимы с человеческим организмом и рассматриваются как перспективный материал для изготовления имплантов. В литературе представлено значительно меньше работ, в которых изучали взаимодействие ВЭС с водородом и проводили синтез гидридных фаз на их основе. После десорбции гидридов на основе этих сплавов при повышенной температуре образуются мелкодисперсные порошки. Такой материал можно использовать в качестве покрытия для различных изделий в промышленности.

Значительная группа ВЭС представляет собой сплавы с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК, пр. гр. 229, $Im-3m$), содержащие такие компоненты, как титан, цирконий, ниобий, тантал и другие

d -металлы. Как было установлено в работе [8], при реакции гидридообразования кубическая объемно-центрированная решетка сплава первоначально трансформируется в тетрагональную (пр. гр. 139, $I4/mmm$). Это происходит при содержании водорода в пределах 1–2 Н/М (Н/М — количество атомов водорода, приходящихся на один атом металла). При достижении количества водорода в гидриде 2 Н/М или несколько больше тетрагональная решетка переходит в кубическую гранецентрированную со структурой типа флюорита CaF_2 (пр. гр. 225, $Fm-3m$). В работе [9] изучали водородсорбционные свойства ВЭС на основе титана и циркония. Было установлено, что при увеличении содержания циркония в сплаве стабильность синтезированных гидридных фаз возрастает. Десорбция водорода из гидридов приводит к образованию исходного сплава с ОЦК-решеткой. Однако при значительном содержании циркония образцы гидридов распадаются на две фазы с различными типами решетки.

Цель настоящей работы – изучение влияния количества ванадия в серии ВЭС на содержание водорода в синтезированных на их основе гидридах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ВЭС $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)$, где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0 , готовили из шихты чистых металлов плавкой в электродуговой печи в атмосфере аргона. Синтез гидридных фаз проводили на установке типа Сивертса при давлении водорода 2–3 МПа при низкой (близкой к 273 К), комнатной и повышенной (около 593 К) температурах. Для расчета количества водорода в синтезированных гидридах использовали волюмометрическую методику и уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных газов. Образцы сплавов и гидридных фаз анализировали после съемки на рентгеновском дифрактометре фирм ThermoARL и Rigaku M2500. Химический состав сплавов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3 LMU. Полученные данные

обрабатывались по методу Ритвельда с помощью программы Rietan.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографический анализ полученных образцов ВЭС $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)$, где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0 , показал (рис. 1, табл. 1), что они однофазные и имеют ОЦК-решетку (пр. гр. 229, $Im\bar{3}m$). С увеличением количества ванадия в составе сплавов сначала происходит слабое уменьшение периода и, соответственно, объема кристаллической решетки (табл. 1). Однако при более высоком содержании ванадия в образцах $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{0.2}\text{V}_{0.8})$ и TiZrNbTaV объем решетки вновь возрастает и достигает практически такого же значения, как в сплаве TiZrNbTaMo , не содержащем ванадия. Такая закономерность, вероятно, связана с тем, что атомный радиус ванадия (0.134 нм) лишь ненамного меньше радиуса молибдена (0.140 нм), и поэтому различие в периодах решетки слабо заметно на рентгенограммах. Кроме того, качество рентгенограмм было

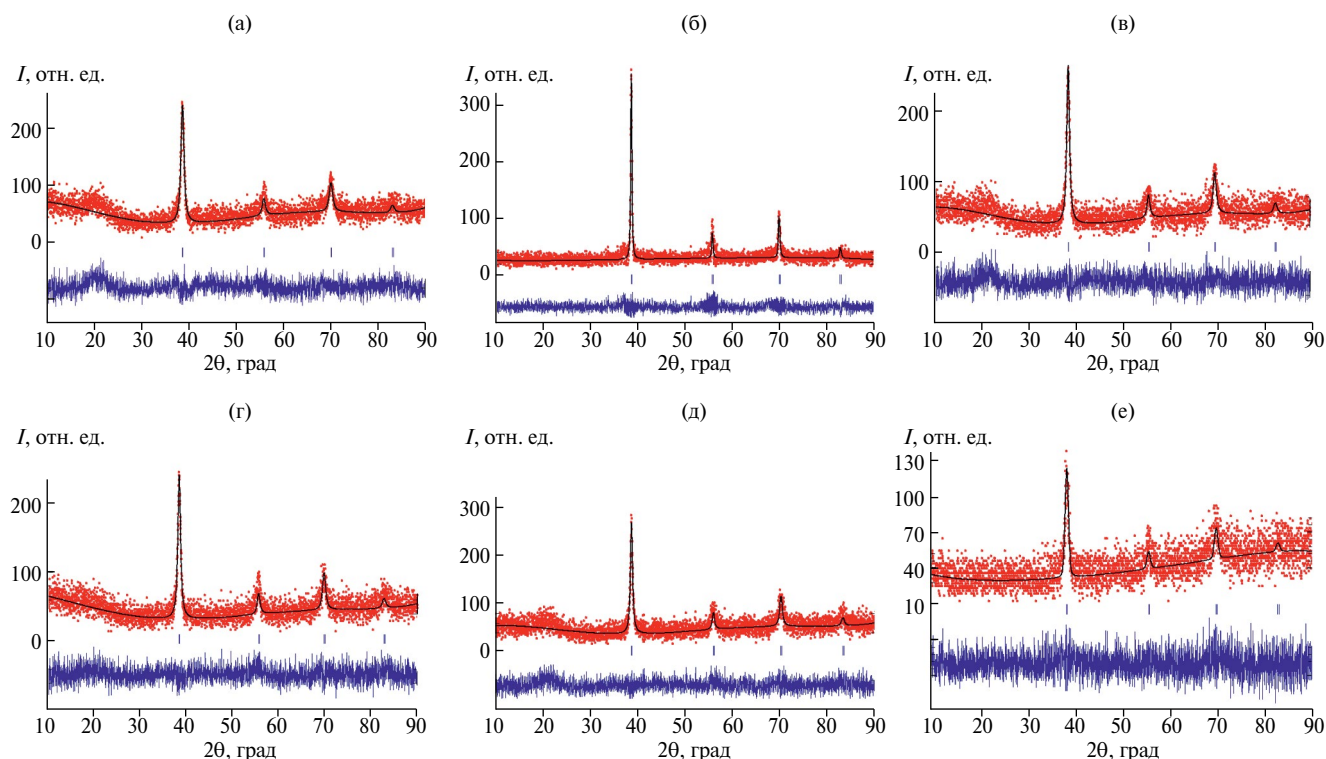


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ВЭС: а – TiZrNbTaMo , б – $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{0.2}\text{V}_{0.8})$, в – $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{0.4}\text{V}_{0.6})$, г – $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2})$, е – TiZrNbTaV , обработанные по методу Ритвельда (показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям).

снижено по причине низкой дисперсности порошка из-за высокой твердости сплавов. Это привело к значительному уширению пиков и высокому уровню фона рентгенограмм, особенно для исходных сплавов (рис. 1). Данные сканирующей электронной микроскопии подтвердили, что для всех полученных сплавов химический состав практически соответствовал теоретически рассчитанному.

Таблица 1. Параметр и объем решетки ВЭС

Образец	<i>a</i> , нм	<i>V</i> ×10 ³ , нм ³
TiZrNbTaMo	0.3325(2)	36.7
TiZrNbTa(Mo _{0.8} V _{0.2})	0.3288(3)	35.5
TiZrNbTa(Mo _{0.6} V _{0.4})	0.3292(2)	35.7
TiZrNbTa(Mo _{0.4} V _{0.6})	0.3286(2)	35.5
TiZrNbTa(Mo _{0.2} V _{0.8})	0.3316(3)	36.5
TiZrNbTaV	0.3332(2)	37.0

Рентгенографические данные низкотемпературных (273 К) гидридных фаз приведе-

ны на рис. 2 и в табл. 2. Как видно из полученных рентгенограмм, образцы гидридов с низким содержанием ванадия являются двухфазными, в то время как остальные гидриды однофазные. Рентгенограммы гидридов, образованных при повышенной температуре (593 К), показали, что практически для всех образцов наблюдается частичное разложение на бинарные гидриды металлов, входящих в состав сплава. При комнатной температуре некоторые сплавы не реагировали с водородом, другие образовывали как гидридную фазу, так и фазу с ОЦК-решеткой. В обоих случаях просматривается тенденция, что сплавы с большим содержанием ванадия имеют более высокую склонность к разложению (при повышенной температуре) и образованию однофазных гидридов (при комнатной температуре). Таким образом, дальнейший рентгенографический анализ гидридных фаз проводили только для образцов, синтезированных при пониженной температуре, близкой к 273 К.

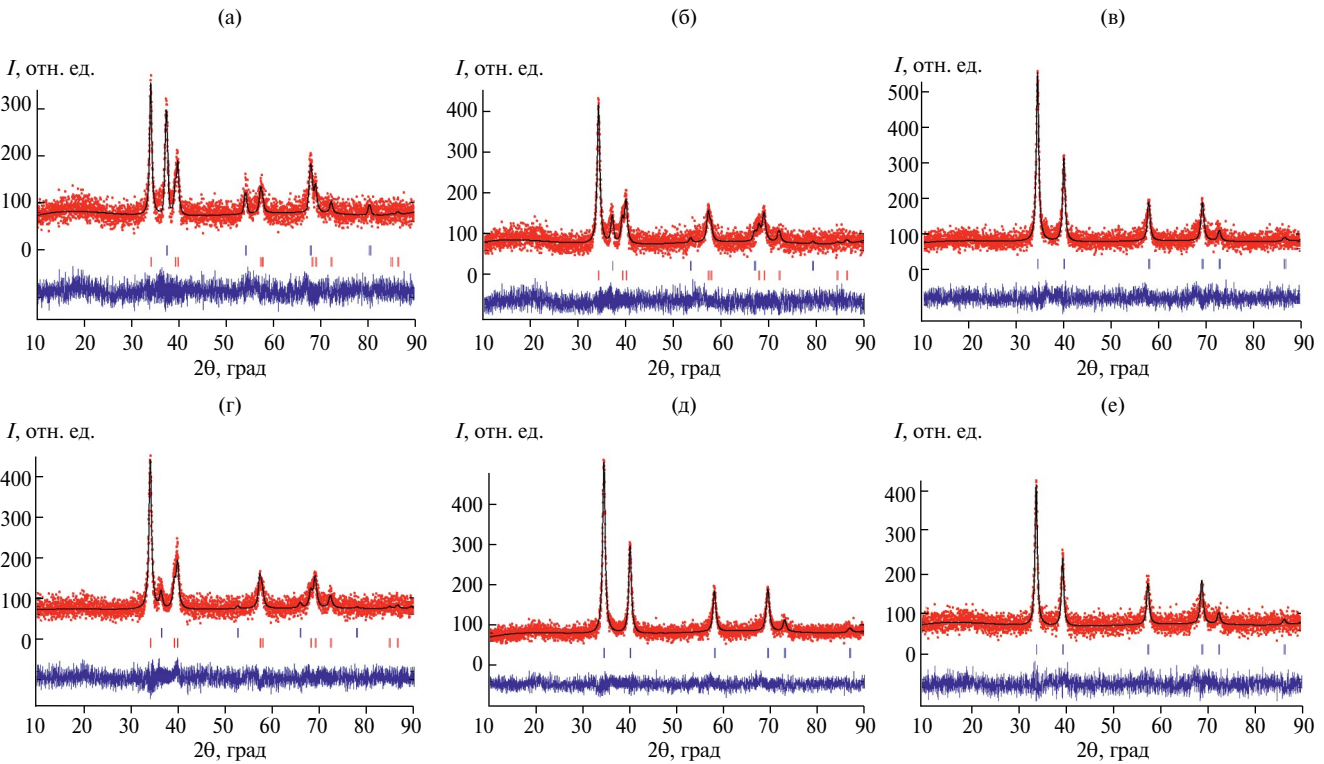


Рис. 2. Рентгенограммы гидридных фаз на основе ВЭС: а – TiZrNbTaMo (1.8 Н/М), б – TiZrNbTa(Mo_{0.8}V_{0.2}) (2.2 Н/М), в – TiZrNbTa(Mo_{0.6}V_{0.4}) (2.4 Н/М), г – TiZrNbTa(Mo_{0.4}V_{0.6}) (2.7 Н/М), д – TiZrNbTa(Mo_{0.2}V_{0.8}) (2.8 Н/М), е – TiZrNbTaV (2.9 Н/М), обработанные по методу Ритвельда (показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям).

Таблица 2. Параметры и объем решетки гидридных фаз

Образец	H/M	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> ×10 ³ , нм ³	Δ <i>V</i> / <i>V</i> , %	Δ <i>V</i> / <i>H</i> ×10 ³ , нм ³ /ат
TiZrNbTaMo	1.8	0.3185(3)	0.4564(2)	46.3	26.2	2.7
		0.3377(3)	—	38.5	4.9	0.5
TiZrNbTa(Mo _{0.8} V _{0.2})	2.2	0.3190(2)	0.4597(3)	46.8	31.2	2.6
		0.3424(3)	—	40.1	4.1	1.0
TiZrNbTa(Mo _{0.6} V _{0.4})	2.4	0.3188(3)	0.4586(2)	46.6	30.5	2.3
		0.3408(3)	—	39.6	10.9	0.8
TiZrNbTa(Mo _{0.4} V _{0.6})	2.7	0.4483(2)	—	90.1	26.9	1.8
TiZrNbTa(Mo _{0.2} V _{0.8})	2.8	0.4472(3)	—	89.4	22.5	1.5
TiZrNbTaV	2.9	0.4504(3)	—	91.4	23.5	1.5

Из рентгенограмм, приведенных на рис. 2, видно, что гидриды на основе TiZrNbTa(Mo_{1-x}V_x) с $x = 0, 0.2$ и 0.4 содержат фазы с ОЦК-решеткой и с тетрагональной решеткой. Наибольшее количество фазы с ОЦК-решеткой (около 40%) присутствует в образце на основе сплава TiZrNbTaMo без ванадия. В гидридах на основе сплавов с ванадием количество фазы с ОЦК-решеткой существенно снижается. Например, в гидриде сплава TiZrNbTaMo_{0.8}V_{0.2} количество фазы с кубической решеткой уменьшилось до 20%. В гидриде на основе TiZrNbTaMo_{0.6}V_{0.4} с еще большим содержанием ванадия количество фазы с ОЦК-решеткой также снизилось и составило около 14%. Остальные гидриды на основе сплавов TiZrNbTa(Mo_{1-x}V_x), где $x = 0.6, 0.8$ и 1.0 , содержат только ГЦК-фазу. При обработке рентгенографических данных двухфазных образцов использовали тетрагональную (пр. гр. 139, *I4/mmm*) и кубическую (пр. гр. 229, *Im-3m*) решетки. Такой подход согласуется с расчетами [8] для аналогичного ВЭС TiVZrNbHf и гидрида на его основе. Для однофазных гидридов на основе сплавов TiZrNbTa(Mo_{1-x}V_x) с высоким содержанием ванадия ($x > 0.6$) вместо тетрагональной решетки брали за основу ГЦК-решетку (пр. гр. 225, *Fm-3m*). ГЦК-решетку также использовали в [8] при расчете структуры гидридов с H/M, равным 2 и более.

В нашем случае можно отметить, что тетрагональная решетка является частным случаем искаженной ГЦК-решетки. При этом

с увеличением концентрации водорода в металлической матрице гидрида искажение тетрагональной решетки уменьшается и постепенно происходит переход в ГЦК-структуру.

Подобные структурные переходы представлены в обзоре [10] для гидридов на основе *d*-металлов с различным типом решеток. В этом обзоре показано что, например, промежуточные водородсодержащие сверхструктуры титана, циркония и гафния имеют тетрагональную решетку, которую также можно считать искаженным вариантом ГЦК-решетки со структурным типом CaF₂. При этом с ростом концентрации водорода искажение такой кубической сверхструктуры уменьшается до полной реализации структурного типа CaF₂. В то же время для гидридных фаз тантала обнаружены только ромбические сверхструктуры, которые не переходят в кубическую сверхструктуру типа CaF₂. Напротив, для ромбических сверхструктур ниобия такая трансформация возможна при увеличении концентрации водорода.

Поведение водорода при образовании сверхструктур гидридных фаз различных *d*-металлов, а также и гидридов некоторых интерметаллидов было исследовано в работах [11, 12]. Авторы, изучив объемное расширение решетки гидридов, установили, что оно обусловлено в основном двумя факторами. Во-первых, это так называемый несжимаемый объем решетки, вызванный внедрением атомов водорода с общеприня-

тым боровским радиусом, составляющим 0.056 нм. Такой объем решетки на каждый внедренный атом составляет около 2.9×10^{-3} нм³ и определен стерическими размерами атома водорода. Во-вторых, авторы предложили учесть электронные характеристики металлических атомов, входящих в огранку междоузлий решетки. Второй фактор позволил сделать вывод о том, что с учетом электронных характеристик *d*-металлов стерический размер атомов водорода снижается. Это приводит к уменьшению объема кристаллической решетки на один внедренный атом водорода ($\Delta V/H$), которое может достигать 30% от величины 2.9×10^{-3} нм³, характерной для атома водорода в решетке с боровским радиусом.

Анализ данных по объему кристаллических решеток гидридов переходных металлов показал, что он изменяется периодически по всему ряду *d*-металлов. В работе [11] было показано, что для гидридов металлов III, IV и VI, VII групп объем решетки понижен, в то время как у гидридов на основе металлов V и VIII групп объем решетки наибольший. Как известно, атомы водорода, которые заполняют междоузлия кристаллической решетки, донируют часть своей электронной плотности в *d*-зону металлов, входящих в окружение этого междоузлия. Величина этого донирования зависит от электронного строения *d*-подуровня металлического атома, его энергетического показателя, характеризующего плотностью спинового состояния на уровне Ферми [11]. В зависимости от этой величины атом водорода может донировать в *d*-зону металла разное количество электронной плотности и, соответственно, существенно уменьшать свой стерический размер (боровский радиус 0.056 нм). Таким образом, не только стерические размеры металлических атомов кристаллической решетки, но также их тип, оказывают влияние на величину объемных эффектов при формировании гидридных фаз как *d*-металлов, так и сплавов на их основе [12].

Характерной особенностью тетрагональной решетки по сравнению с ГЦК является значительное увеличение интенсивности первой линии на рентгенограмме. При

уменьшении тетрагонального искажения решетки и приближении ее симметрии к кубической интенсивность первой линии снижается вплоть до значения интенсивности соответствующей линии кубической решетки. Такая закономерность наблюдается на рентгенограммах образцов гидридных фаз, синтезированных в настоящей работе (рис. 2). По данным табл. 2 также можно заметить некую тенденцию по изменению параметров тетрагональной решетки гидридов с увеличением содержания ванадия в сплаве. Происходит слабое увеличение параметра *a* и уменьшение параметра *c* решетки. Это также указывает на снижение тетрагонального искажения решетки и приближении ее симметрии к кубической.

Таким образом, можно полагать, что в двухфазных образцах гидридная фаза имеет тетрагональную решетку, которая является искаженным вариантом ГЦК-решетки со структурой CaF₂. Это искажение с ростом увеличения содержания ванадия уменьшается, и уже в однофазных образцах решетка гидрида имеет кубическую симметрию со структурой CaF₂. Такое искажение параметра решетки коррелирует с величиной $\Delta V/H$, представленной в табл. 2. Из этих данных видно, что с увеличением содержания ванадия в сплаве происходит снижение расширения решетки $\Delta V/H$, приходящееся на каждый внедренный атом водорода. Эти данные согласуются с результатами [11], из которых следует, что увеличение объема решетки ванадия на один внедренный атом водорода составляет 2.7×10^{-3} нм³, а решетки молибдена — 2.3×10^{-3} нм³.

Также можно отметить, что большее расширение кристаллической решетки сплавов с увеличенным количеством ванадия при внедрении водорода приводит к росту содержания водорода в гидридной фазе. В первую очередь это связано с тем, что ванадий является гидридообразующим металлом, а молибден — негидридообразующим. Поэтому внедрение водорода в решетку ванадия термодинамически выгодней, чем в решетку молибдена. Во-вторых, с точки зрения структуры можно полагать, что с расширением решетки эффект “блокирования” [10]

междоузлий должен снижаться. Так как “блокирование” определяется минимальным расстоянием 2.1 Å [10] между атомами водорода, то при расширении решетки расстояния между центрами междоузлий также будут увеличиваться, и это позволит заполнить водородом большее количество междоузлий в водородной подрешетке гидрида. Из данных [11] следует, что объемные эффекты при гидридообразовании ванадия больше по сравнению с молибденом. В то же время, по данным табл. 2, для гидридных фаз на основе TiZrNbTaMo без ванадия и TiZrNbTaV без молибдена, исследованных в настоящей работе, заметного увеличения относительно расширения объема решетки (величины $\Delta V/V$) не наблюдается. При этом, сравнивая индивидуальные компоненты в обоих сплавах (данные работы [11]), можно отметить, что титан, цирконий и молибден имеют среднее расширение решетки гидридов, а ниобий, тантал и ванадий — наибольшее. Если, опираясь на данные [13, 14], провести гипотетический расчет межатомных расстояний в тетрагональной и ГЦК-решетках гидридов и использовать экспериментально полученные параметры решеток изученных гидридных фаз (табл. 2), то можно оценить межатомные расстояния металл–водород, металл–металл и водород–водород (рис. 3). Расчеты показывают, что в тетрагональной решетке расстояние металл–водород 0.160–0.161 нм существенно меньше, чем в кубической решетке — 0.194–0.197 нм. При этом, если пересчитать межатомные расстояния тетрагональной решетки (0.160–0.161 нм) в расстояния гипотетической кубической решетки, то они будут находиться в тех же пределах — 0.194–0.197 нм.

Как уже было отмечено выше, объемные эффекты решетки гидрида молибдена меньше, чем гидрида ванадия, и это обуславливает уменьшение соответствующих межатомных расстояний металл–водород. Такая тенденция наблюдается в изученных образцах гидридных фаз с низким содержанием ванадия (0, 0.2, 0.4), решетка которых значительно искажается (увеличение $\Delta V/H$, табл. 2), и из-за этого реализуется тетрагональная симметрия. В остальных образцах гидридов, с увеличенным содержанием вана-

дия ($x = 0.6, 0.8, 1.0$), из-за увеличения межатомных расстояний ванадий–водород реализуются ГЦК-решетки со структурой CaF_2 . При этом для всех гидридных фаз межатомное расстояние водород–водород находится в пределах 0.224–0.228 нм. Это значение лежит в интервале 0.221–2.230 нм, который соответствует межатомным расстояниям водород–водород в дигидридах титана [14] и ниобия [15] с кубической решеткой CaF_2 . Таким образом, гидридные фазы на основе сплавов с низким содержанием ванадия ($x = 0, 0.2, 0.4$) имеют тетрагональную решетку с меньшим содержанием водорода ($H/M < 2.0$), а образец гидрида распадается на две фазы — с тетрагональной и ОЦК-решетками. По мере изменения химического состава сплава и увеличения содержания ванадия гидридная фаза на его основе реализуется в ГЦК-решетке со структурой CaF_2 и содержанием водорода не меньше 2.0 H/M. Анализ межатомных расстояний водород–водород показал, что для всех гидридов они находятся в интервале 0.221–0.230 нм, что значительно превышает минимальное расстояние 0.210 нм, определяющее эффект “блокирования” междоузлий.

Можно отметить тенденцию к снижению межатомных расстояний водород–водород в решетках гидридов по мере увеличения содержания ванадия в сплаве. Такая тенденция

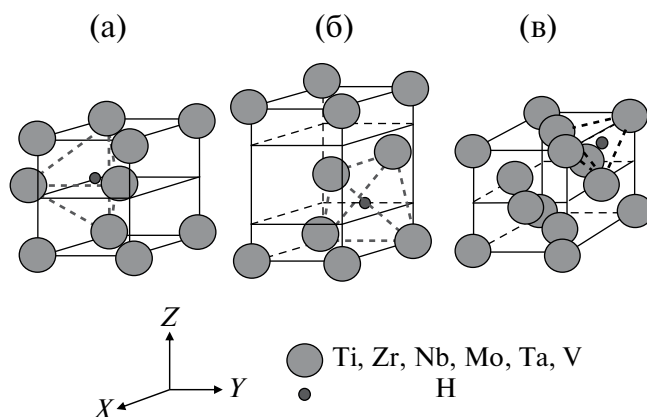


Рис. 3. Трансформация кристаллической решетки изученных сплавов при реакции гидридообразования: структура ОЦК-решетки исходного сплава (а), гидрида с тетрагональной решеткой (б) и гидрида с ГЦК-решеткой (в); выделены тетраэдрические позиции 12d (а), 4d (б) и 8c (в), которые заселяют атомы водорода; позиционные параметры водорода взяты из данных [12–14].

обусловлена ростом концентрации водорода в гидриде и заполнением большего числа междоузлий атомами водорода. При этом в решетке исследованных гидридных фаз остается достаточно большое число свободных позиций для заполнения их водородом, которые находятся вне зоны действия эффекта “блокирования” междоузлий. Сравнение межатомных расстояний металл–металл показало, что с ростом содержания ванадия в сплаве в образованных гидридных фазах наблюдается их слабое уменьшение. Это вызвано снижением $\Delta V/H$ (табл. 2) по мере увеличения количества ванадия в сплавах.

Таким образом, увеличение количества водорода в синтезированных гидридных фазах с большим содержанием ванадия прежде всего связано с тем, что ванадий является гидридообразующим металлом. Во-вторых, содержание водорода в гидриде также зависит от химического состава компонентов сплава. Различные типы *d*-металлов вызывают разные объемные эффекты кристаллической решетки при гидридообразовании. В нашем случае замещение молибдена на ванадий приводит к постепенному увеличению межатомных расстояний металл–водород, и этот фактор способствует изменению симметрии металлической подрешетки из тетрагональной в ГЦК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен рентгенографический анализ образцов ВЭС $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)$, где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0 , с ОЦК-решеткой и гидридных фаз на их основе с содержанием водорода $1.8\text{--}2.9 \text{ H/M}$. Обнаружено, что количество водорода в синтезированных гидридных фазах зависит от содержания ванадия в сплавах. Гидриды с малым количеством ванадия содержат фазы с ОЦК- и тетрагональной решетками. С повышением содержания ванадия в сплавах в гидридах сначала увеличивается количество тетрагональной фазы, затем образуется только ГЦК-фаза.

Сравнение межатомных расстояний в решетке гидридных фаз показало, что с повышением количества ванадия растет доля

увеличенных расстояний металл–водород и в гидриде реализуется ГЦК-решетка с большим содержанием водорода. При этом расширение решетки гидрида на каждый внедренный атом водорода ($\Delta V/H$) снижается. Увеличение количества водорода в синтезированных гидридных фазах происходит как из-за разных объемных эффектов решетки при гидридообразовании, так и потому, что ванадий является гидридообразующим металлом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта № 122012400186-9 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 “Физика изотопов водорода”, 2023–2025.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miracle D.B., Senkov O.N.* A Critical Review of High Entropy Alloys and Related Concepts // *Acta Mater.* 2017. V. 122. P. 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
2. *Xu Z.Q., Ma Z.L., Wang M., Chen Y.W., Tan Y.D., Cheng X.W.* Design of Novel Low-Density Refractory High Entropy Alloys for High-Temperature Applications // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 755. № 7. P. 925–931. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.054>
3. *Rempel A.A., Gel'chinskii B.R.* High-Entropy Alloys: Preparation, Properties and Practical Application // *Izv. Ferrous Metallurgy.* 2020. V. 63. № 3–4. P. 248–253. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-248-253>
4. *Kunce I., Polanski M., Bystrzycki J.* Structure and Hydrogen Storage Properties of a High Entropy ZrTiVCrFeNi Alloy Synthesized Using Laser Engineered Net Shaping (LENS) // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. V. 38. № 27. P. 12180–12189. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.071>

5. Joo S.H., Okulov L.V., Kato H. Unusual Two-Step Dealloying Mechanism of Nanoporous TiVNbMoTa High-Entropy Alloys During Liquid Metal Dealloying // *J. Mater. Technol.* 2021. V. 14. P. 2945–2953.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.100>
6. Juan C.C., Tsai M.H., Tsai C.W., Lin C.M., Wang W.R. et al. Enhanced Mechanism Properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr Refractory High-Entropy Alloys // *Intermetallics*. 2015. V. 62. P. 76–83.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.03.013>
7. Zeng Q., Wang F., Li Z., Rong M., Wang J., Wang Z. Influence of Zr Addition on the Microstructure and Hydrogenation Kinetics of $Ti_{50-x}V_{25}Cr_{25}Zr_x$ ($x = 0, 5, 7$, and 9) Alloys // *Materials*. 2024. V. 17. P. 1366–1379.
<https://doi.org/10.3390/ma17061366>
8. Zlotea C., Sow M.A., Ek G., Couzinié J-P., Perrière L., Guillot I., Bourgon J., Möller K.T., Jensen T.R., Akiba E., Sahlberg M. Hydrogen Sorption in TiZrNbHfTa High Entropy Alloy // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 775. P. 667–674.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108>
9. Nyga M., Ek G., Karlsson D., Sahlberg M., Sørby M., Hauback B. Hydrogen Storage in High-Entropy Alloys with Varying Degree of Local Lattice Strain // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 29140–29149.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.223>
10. Somenkov V.A. Structure of Hydrides // *Ber Bunsen Cesel. Phys. Chem.* 1972. V. 76. P. 724–728.
<https://doi.org/10.1524/zpch.1979.117.117.125>
11. Соменков В.А., Иродова А.В., Шильштейн С.Ш. Объемные изменения при растворении водорода в переходных металлах // *Физика металлов и металловедение*. 1988. Т. 65. № 1. С. 132–136.
12. Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. Изменение объема при растворении водорода в переходных металлах и интерметаллических соединениях // *Физика металлов и металловедение*. 1998. Т. 86. № 3. С. 114–122.
13. Westlake D.G., Mueller M.H., Knott H.W. Structural Transitions at Low Temperatures in Vanadium Deuterides // *J. Appl. Crystallogr.* 1973. V. 6. P. 206–216.
<https://doi.org/10.1107/S0021889873008496>
14. Yakel H.L. Thermocrystallography of Higher Hydrides of Titanium and Zirconium // *Acta Crystallogr.* 1958. V. 11. P. 46–51.
<https://doi.org/10.1107/s0567740875006267>
15. Müller H., Weymann K. Investigation of the Ternary Systems Nb-V-H and Ta-V-H // *J. Less-Common Met.* 1986. V. 119. P. 115–126.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90201-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90201-8)