

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 541.44.412:546.657'72:27

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С МАГНИТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ТИПА Nd—Fe—B МЕТОДОМ КАЛОРИМЕТРИИ*

Е. Ю. АНИКИНА¹, В. Н. ВЕРБЕЦКИЙ¹, д-р хим. наук, проф., **А. Г. САВЧЕНКО²**, канд. физ.-мат. наук, **В. П. МЕНУШЕНКОВ²**, канд. физ.-мат. наук, **И. В. ЩЕТИНИН²**, канд. техн. наук

¹МГУ им. М. В. Ломоносова,

e-mail: Verbetsky@hydride.chem.msu.ru,

²Национальный университет науки и технологии «МИСИС»

Методами калориметрии с использованием дифференциального калориметра типа Тана-Калье и построения изотерм давление—состав ($P-C-T$, P — равновесное давление водорода, $C = H/Nd_2Fe_{14}B$, T — температура реакции) изучено взаимодействие водорода с материалом Nd—Fe—B. Как на изотермах $P-C$ сорбции/десорбции водорода, так и на графиках зависимости энтальпии реакции от концентрации водорода в металлической матрице, отсутствует область существования гидридных фаз. Однако на графике зависимости энтальпии реакции от концентрации водорода можно выделить несколько участков, где значения энтальпии остаются постоянными.

Ключевые слова: калориметрия, абсорбция, десорбция, материал Nd—Fe—B, энтальпия.

Введение

Со времени открытия японскими и американскими учеными в 1983 году [1, 2] высокой коэрцитивной силы у магнитных материалов на основе интерметаллического соединения $Nd_2Fe_{14}B$ интерес исследователей к сплавам на основе соединений со стехиометрией $R_2Fe_{14}B$ (R — редкоземельный элемент) как с точки зрения их фундаментальных характеристик, так и с точки зрения перспектив использования в качестве материалов для высокоэнергетических постоянных магнитов, не ослабевает. При этом, как и 30 лет назад, в ряду указанных соединений выделяется соединение $Nd_2Fe_{14}B$, обладающее высокими значениями магнитокристаллической анизотропии и индукции насыщения, а также высокой температурой Кюри.

Исследованию взаимодействия водорода с соединениями $R_2Fe_{14}B$ посвящено большое количество работ. Однако особое внимание уделяется влиянию, которое гидрирование оказывает на магнитные свойства указанных интерметаллических соединений. Наиболее сов-

ременным и высокотехнологичным способом получения магнитно-анизотропного порошка на основе сплавов системы Nd—Fe—B является так называемый процесс HDDR, заключающийся, по существу, в оптимизированном комплексе последовательных термических обработок в водороде и вакууме, в ходе которых протекают индуцированные водородом фазовые превращения. Весь этот комплекс представляют четыре основные стадии: гидрирование—разложение (диспропорционирование)—десорбция—рекомбинация, фундаментальные аспекты которых составляют феноменологию этого чрезвычайно интересного явления, основой которого является водород и его уникальные свойства. Исследованию и описанию процесса HDDR посвящено большое количество работ, достаточно полный обзор которых приведен в статье [3].

Для лучшего понимания того, какое влияние водород оказывает на физические и магнитные свойства сплавов системы Nd—Fe—B, необходимо знание термодинамических параметров процесса взаимодействия водорода с $Nd_2Fe_{14}B$. Однако к настоящему времени имеется несколько работ [4, 5], в которых приведены зависимости $P-C-T$ (P — равновесное давление водорода в системе $Nd_2Fe_{14}B$ —водород, C — концен-

* Работы проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России, уникальный идентификатор ПНИ RFMEP157914X0038.

трация водорода в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $C = \text{H}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, T — температура эксперимента). В работе [4] авторы проводили абсорбцию водорода при температурах 370, 470 и 570 К. На графиках полусинхронных изотерм не наблюдалось горизонтальных участков, что означает отсутствие образования отдельных стехиометрических фаз. Однако концентрация водорода в $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ при 370 К и давлении водорода 10^3 мбар составляла $-0,11 \text{ H/M}$, что соответствует стехиометрии $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_2$.

В работе [5] проводили абсорбцию и десорбцию водорода при 323, 363, 423 и 453 К в области давлений $3 \cdot 10^{-3} < p < 1200$ мбар. Авторы также отмечают, что нет никаких признаков существования плато, типичного для стабильных гидридов, и, более того, нет разницы между графиками P – C изотерм абсорбции и десорбции. На основании этого авторы [5] делают вывод, что в исследованной области давлений не существует стабильных гидридов. К сожалению, работ, в которых бы изучались термодинамические параметры процесса гидрирования–дегидрирования непосредственно методом калориметрии, практически нет. Авторы работы [5] рассчитали энтальпию реакции гидрирования. На основе проведенных изобарных ДТА/ТГ экспериментов было получено, что $\Delta H_f = -57,2(8) \text{ кДж/моль H}_2$. При этом было установлено, что сорбция водорода протекает в две стадии: первый пик на диаграмме соответствует реакции гидрирования тетрагональной магнетитовой фазы, а второй, по мнению авторов работы [6], — необратимому экзотермическому разложению тетрагональной магнетитовой фазы (соответствующая $\Delta H_f = -53,3(6) \text{ кДж/моль H}_2$). Кроме этих данных в работе [6] имеется интересное замечание о том, что во время гидрирования температура на поверхности образца поднималась до 350°C в зависимости от массы гидрируемого сплава.

Авторы работы [7] изучали процесс десорбции водорода из сплавов Nd-Fe-B методом масс-спектрометрии. На основании полученной масс-спектрометрической диаграммы авторы сделали вывод, что десорбция водорода из водородсодержащей фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ происходит при нагревании в две стадии: первой стадии на диаграмме соответствует острый пик при температуре 150°C , а второй — размытый максимум с центром примерно при 250°C . Так как образец $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ является однофаз-

ным, то такое явное двухступенчатое поведение при десорбции, по мнению авторов, может быть объяснено тем, что водород десорбируется из различных междоузлий в фазе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и/или различными микрокристаллическими эффектами, такими как раздельная десорбция водорода с границы зерен и из матрицы. Подобный двойной пик наблюдали в работе [4] при десорбции водорода из образца состава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_2$.

По данным работы [8] энтальпия реакции гидрирования $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ имеет значение $\Delta H = -13 \text{ ккал/моль H}_2$ (или $\Delta H = -54,4 \text{ кДж/моль H}_2$). При изучении кинетики десорбции водорода из $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x \leq 5$) методом изотермического нагревания обнаружено [9], что на изотермограммах десорбции водорода ($\partial P/\partial t$), измеряемой во время нагревания образцов $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x = 4,5$) как функция времени при различных температурах, наблюдаются четыре максимума (Н1, Н2, Н3 и Н4) скорости десорбции водорода. Это объясняется тем, что десорбция водорода происходит из четырех различных междоузлий и характеризуется четырьмя различными энергиями активации. Средняя энергия активации, полученная при неізотермическом режиме, имеет значение $E_a = 39,2 \text{ кДж/моль}$. При изотермическом режиме эта величина составляет $E_a = 38,2 \text{ кДж/моль}$.

В работе [10] было продолжено изучение процесса дегидрирования $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x = 5$) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. По данным этой работы на кривой разложения (десорбция водорода из $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$, где $x = 5$) в интервале температур $325\text{--}800 \text{ K}$ имеется шесть максимумов, которые были интерпретированы авторами как явления десорбции водорода из междоузлий типа $4c$, $16k_1$, $16k_2$, $4e$, $8j$ и $8j'$. В работе [10] приведены соответствующие значения энергии активации (от 48 до 123 кДж/моль) и энтальпии (от 23 до 78 Дж/г), а также значение общей энтальпии, равной 249 Дж/г . Эти результаты находятся в некотором противоречии с результатами, полученными методом дифракции нейтронов в других работах, например в работе [11], в которой было показано, что атомы водорода при гидрировании заполняют только четыре междоузлия $8j$, $16k_1$, $16k_2$ и $4e$ в кристаллической решетке $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а также был определен порядок заполнения этих междоузлий атомами водорода. Однако это расхождение в результатах в работе [10] объясняется тем, что метод, использу-

емый в работе [11], недостаточно чувствителен для обнаружения малых количеств водорода или дейтерия, тогда как метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет лучше понять природу взаимодействия водорода с $Nd_2Fe_{14}B$.

В настоящей работе мы исследовали реакцию взаимодействия водорода с $Nd_2Fe_{14}B$ (процессы абсорбции и десорбции) методом калориметрии с использованием дифференциального теплопроводящего калориметра типа Тиана—Кальве, соединенного с установкой типа Сивертса. Такой комплекс позволяет, во-первых, определять энтальпию реакции как в однофазной области, так и в двухфазной области с большей точностью по сравнению с расчетом значений энтальпий по уравнению Вант—Гоффа из P — C изотерм, так как в этом случае на значения энтальпии не влияет гистерезис давлений, а во-вторых, проводить изучение поведения материала на границе раздела фаз и с достаточной точностью рассчитывать значения энтропии во всем интервале составов [12, 13].

Эксперимент

Образец $Nd_2Fe_{14}B$ был выплавлен в вакуумной индукционной печи в атмосфере очищенного аргона с последующей разливкой расплава в металлическую изложницу. В литом состоянии сплав характеризовался неоднородной многофазной структурой, которая формируется в процессе охлаждения в результате неполного завершения последовательного ряда перитектических превращений. Для устранения неоднородности слиток подвергали гомогенизационному отжигу в вакуумной печи сопротивления при температуре $1100^\circ C$ в течение 30—40 ч.

Фазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV в режиме фокусировки по Бреггу—Брентано с использованием CoK_α -излучения и графитового монохроматора на дифрагированном пучке. Периоды решетчатой структуры определяли методом экстраполяции. Обработку спектров и определение периодов решеток проводили с использованием пакета программ PDXL. По данным рентгенографического анализа в результате гомогенизирующего отжига присутствующие в структуре литого сплава первичные выделения фазы α -Fe практически полностью растворились, при этом доля основной магнитотвердой фазы $Nd_2Fe_{14}B$ увеличилась до 99%. Определены периоды решетчатой структуры фазы

$Nd_2Fe_{14}B$: $a = 8,802 \text{ \AA}$, $c = 12,192 \text{ \AA}$. Эти значения хорошо согласуются с литературными данными [1, 10, 14—17].

Химический состав определяли методами рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Rigaku Primus II и микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV. Данные рентгенофлуоресцентного и микрорентгеноспектрального анализов совпадают и по основным компонентам составляют: Nd — 28,7%, Fe — 70,1%, B — 1%.

Для изучения реакции взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением $Nd_2Fe_{14}B$ использовали калориметрическую установку, состоящую из дифференциального теплопроводящего калориметра ДАК 12, соединенного с волюметрической установкой Сивертса, которая служит для дозированной подачи (или отбора) газообразного водорода. Рабочий диапазон установки Сивертса — от $5,0 \times 10^{-3}$ до 60 атм. Эта установка разработана и сконструирована в лаборатории энергоемких и каталитически активных веществ на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Калориметр работает в диапазоне температур от 20 до $400^\circ C$. Две идентичные калориметрические ячейки из нержавеющей стали, разработанные для проведения в них исследований реакции взаимодействия водорода с веществом, соединены с установкой Сивертса. Калориметрические ячейки и все объемы установки Сивертса были прокалиброваны. В качестве источника водорода высокой чистоты (99,999%) используется гидрид на основе соединения $LaNi_5$, который находится в специальном стальном резервуаре.

Важной особенностью дифференциального теплопроводящего калориметра Тиана—Кальве является наличие двух калориметрических ячеек. Во время проведения эксперимента одна ячейка используется как рабочая, а вторая служит ячейкой сравнения. Таким образом, такая конструкция калориметра позволяет исключить поправки на тепловой эффект ввода газа в систему и изменение в условиях окружающей среды при большой продолжительности эксперимента. Измеряемый тепловой эффект соответствует парциальной молярной энтальпии реакции [18]. Перед началом проведения исследования навеску соединения $Nd_2Fe_{14}B$ измельчали и помещали в одну из калориметрических ячеек. Вторая

ячейка оставалась пустой. Ячейки были присоединены к установке Сиверта и вакуумировались в течение 1 ч при комнатной температуре до остаточного давления $5,0 \times 10^{-5}$ атм. Для исследования процесса десорбции водорода из исследуемого интерметаллического соединения (ИМС) образец насыщали водородом при давлении 40 атм и комнатной температуре. Затем calorиметрические ячейки помещали в calorиметрические камеры. Calorиметрический эксперимент начинался тогда, когда исследуемый образец нагревался до температуры calorиметра и в изучаемой системе устанавливалась равновесие.

При проведении процесса абсорбции водорода небольшими порциями добавляли в calorиметрические ячейки. При исследовании процесса десорбции водород отбирался небольшими порциями в прокалбированный объем. Количество абсорбированного или десорбированного водорода составляло около $100\text{--}200 \times 10^{-6}$ моль H_2 . Момент окончания поглощения или выделения водорода определяли по выходу кривой тепловыделения на нулевую линию и по постоянству показаний манометра в течение $0,5\text{--}1$ ч в зависимости от продолжительности опыта. Калибровку calorиметра проводили электрическим способом, согласно так называемому эффекту Джоуля дважды в день. Схема установки, порядок проведения эксперимента и обработки полученных результатов описаны в работе [19]. Измерения были выполнены с использованием программного пакета CRW-DAQ [21, 22]. Абсорбцию и десорбцию проводили при 150°C . Дифференциальные молярные энтальпии абсорбции или десорбции водорода определяли по тепловому эффекту реакции:



Тепловой эффект реакции рассчитывали по уравнению:

$$Q = SA/\Delta t,$$

где S — площадь под кривой тепловыделения (теплопоглощения), мм^2 ; A — чувствительность прибора, определяемая из электрической калибровки для каждого опыта ($\text{мДж}/\text{мм}^2$); Δt — количество молей выделившегося (поглощенного) водорода. Погрешность измерений в данной работе выражали в соответствии с рекомендацией комиссии по химической термодинамике ИЮПАК [22] как квадратичную ошибку среднего результата:

$$\delta = \sqrt{\Sigma \Delta^2 / n(n-1)},$$

где Δ — отклонение результатов от среднего; n — количество измерений.

Результаты и обсуждение

Изотермы давление—состав

Были проведены процессы абсорбции и десорбции водорода при 150°C и получены графики зависимостей P — C . Перед проведением процесса десорбции исследуемый образец насыщали водородом при комнатной температуре и давлении 50 атм. В этих условиях было получено соединение состава $Nd_2Fe_{14}BH_{4.1}$. На рис. 1 представлены графики зависимости P — C , полученные при 150°C .

Как видно, на полученных кривых плато, типичного для реакции образования гидридов, нет. Также практически нет разницы между графиками зависимости P — C для процессов абсорбции и десорбции водорода. Это позволяет нам сделать вывод о том, что в исследуемой области давлений и заданной температуре не происходит образования гидрида на основе ИМС $Nd_2Fe_{14}B$.

Данные, полученные в нашей работе, хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [4, 5]. Зависимость P — C для процесса десорбции была изучена в области давлений водорода $0,025 \text{ атм} < P < 43,2 \text{ атм}$, при этом концентрация водорода изменяется от 3,4 до 1,7 $H/Nd_2Fe_{14}B$, а для процесса абсорбции интервал давлений водорода составляет $0,003 \text{ атм} < P < 43 \text{ атм}$, концентрация водорода в исследуемом веществе лежит в интервале от 0 до 3,2 $H/Nd_2Fe_{14}B$. Проведение исследований в области меньших давлений водорода затруднено из-за длительного времени, необходимого для достижения равновесного состояния в системе.

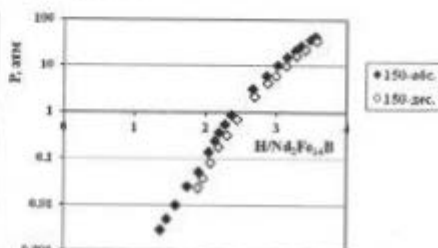


Рис. 1. Изотермы давление—состав для процессов абсорбции и десорбции водорода в системе $Nd_2Fe_{14}B$ — H при 150°C

Результаты калориметрических измерений

Результаты калориметрических измерений в виде зависимости изменения энтальпии реакции водорода с интерметаллическим соединением $Nd_2Fe_{14}B$ как функция концентрации водорода $\Delta H(\text{абс/дес}) = f(C)$ для процессов абсорбции и десорбции водорода представлены на рис. 2 и в таблице. Как можно видеть из полученных графиков зависимости $\Delta H(\text{абс/дес}) = f(C)$, значения энтальпии для процессов абсорбции и десорбции практически совпадают по абсолютной величине в области концентраций водорода $1,7 < C < 3,4$. Для процесса абсорбции зависимость $\Delta H(\text{абс}) = f(C)$ была получена для концентраций водорода от 0 до 3,4.

На рис. 2 видно, что на зависимости $[\Delta H(\text{абс})] = f(C)$ можно выделить несколько областей с различными значениями энтальпии реакции, а именно: $0,3 < C < 0,5$, $0,6 < C < 1,2$, $1,2 < C < 1,6$ и $2,0 < C < 2,5$. Из нейтроннографических исследований водородосодержащих фаз $Nd_2Fe_{14}BH_2$ известно [11, 23], что атомы водорода заполняют четыре неэквивалентные тетраэдрические пустоты: Н(1) заполняет пустоту $8j$, образованную тремя атомами Nd и одним атомом Fe, Н(2) занимает пустоту $16k_1$, образованную двумя атомами Nd и двумя атомами Fe, пустоту $16k_2$, образованную двумя атомами Nd

и двумя атомами Fe, занимает атом Н(3) и пустоту $4e$, образованную двумя атомами Nd и двумя атомами Fe, занимает Н(4).

В работе [11] была изучена последовательность заполнения этих пустот атомами водорода. Было установлено, что первоначально (при концентрации водорода $C \leq 1$) водород Н(1) располагается в междуузлии $8j$ и заполняет его на 50%, в то время как другие междуузлия остаются пустыми. Это может быть объяснено двумя причинами: во-первых, этот тетраэдр образован наибольшим количеством атомов Nd, и, во-вторых, эта пустота ($8j$) намного больше по размеру (внутренний радиус $R_{\text{внутр}} = 0,45 \text{ \AA}$). Мы можем соотнести это с полученными нами калориметрическими результатами изменения энтальпии реакции от концентрации водорода в металлической матрице и предположить, что внедрение водорода в пустоту $8j$ сопровождается тепловым эффектом, равным -84 кДж/мольH_2 . При концентрации водорода в системе $Nd_2Fe_{14}B-H_2$ $C = 2$ согласно работе [11] происходит перераспределение водорода между пустотами $8j$ и $16k_1$, часть водорода из пустоты $8j$ переходит в $16k_1$. Можно предположить, что на графике зависимости $[\Delta H(\text{абс})] = f(C)$ этому переходу отвечает второй участок постоенных значений энтальпии ($\Delta H(\text{абс}) \sim -78 \text{ кДж/мольH}_2$). Мы видим, что значения энтальпий на двух первых участках отличаются незначительно. При концентрации водорода $C = 3$ происходит заполнение водородом уже всех четырех пустот: $8j$, $16k_1$, $16k_2$ и $4e$, — но степень заполнения этих пустот различна. Этому положению отвечает третий участок с постоянными значениями энтальпии $\Delta H(\text{абс}) \sim -62 \text{ кДж/мольH}_2$. При дальнейшем увеличении концентрации водорода в металлической матрице ($C = 4$) водород также находится в четырех пустотах, но распределен он по этим пустотам уже иначе. Как видно из рис. 2, как при абсорбции, так и при десорбции водорода значения энтальпии реакции (при $C > 2,6$) монотонно уменьшаются с увеличением концентрации водорода в металлической матрице. Этот результат хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными о том [24], что наблюдается изотропное увеличение параметров кристаллической решетки $Nd_2Fe_{14}B$ в данной области концентраций. В работе [24] отмечалось, что несмотря на то что исследуемый материал ($Nd_2Fe_{14}B$) при взаимодействии с водородом ведет себя как твердый раствор (нет какого-либо плато на графике зависимости $P-C$), одна-

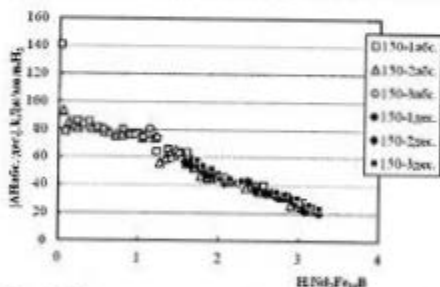


Рис. 2. Изменения парциальной мольной энтальпии абсорбции и десорбции от концентрации водорода в системе $Nd_2Fe_{14}B-H_2$ при $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Различные символы относятся к различным сериям опытов

Значения энтальпии реакции абсорбции и десорбции водорода в соединении $Nd_2Fe_{14}B$

H/ $Nd_2Fe_{14}B$	$\Delta H(\text{абс}),$ кДж/моль H_2	$\Delta H(\text{дес}),$ кДж/моль H_2
0,3–0,6	$-82,8 \pm 1,5$	—
0,6–1,2	$-77,7 \pm 1,2$	—
1,2–1,6	$-62,1 \pm 1,8$	—
2–2,5	$-42,7 \pm 2,1$	$44,2 \pm 1,3$

ко параметры решетки не изменяются линейно на протяжении всей исследуемой области концентрации водорода в ИМС.

Также необходимо отметить, что даже при высоком содержании водорода заполнение пустоты 4e остается низкой, причиной этого, по-видимому, является ее небольшой размер по сравнению с другими междоузлиями [11]. Имеющиеся у нас расхождения по степени заполнения пустот с данными, представленными в работе [11], объясняются тем, что нейтронно-графические исследования авторы проводили при комнатной температуре, тогда как мы проводили эксперимент при 150 °С.

Выводы

1. Впервые методом калориметрии исследовано взаимодействие водорода с магнито-твердым интерметаллическим соединением $Nd_2Fe_{14}B$.

2. Показано, что внедрение водорода в фазу $Nd_2Fe_{14}B$ происходит в несколько этапов, которым отвечают различные значения энтальпии реакции.

3. Обосновывается, что максимальному значению энтальпии реакции соответствует заполнение водородом тетраэдрических пустот типа 4j — $[Nd_2Fe]$.

4. Полученные в настоящей работе значения энтальпии реакции абсорбции/десорбции водорода в $Nd_2Fe_{14}B$ представляют практический интерес для специалистов, работающих в области разработки порошков магнитных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sagawa M.M., Fujitani S., Togawa M., Yamamoto H., Matsuura Y. New materials for permanent magnets on a base of Nd and Fe // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 55. P. 2083–2087. DOI: 10.1063/1.333572.
- Craig J.J., Herbst J.F., Lee R.W., Pinkerton F.E. Fe–Fe and Nd–Fe based materials: new class of high permanent magnets // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 55. P. 2079–2082. DOI: 10.1063/1.333571.
- Canessa N., Harris L.R. Aspects of NdFeB HDDR powder: fundamentals and processing // *Bonded Magnets*. 2003. NATO Seminar USA. P. 15–36.
- Rupp B., Reink A., Shalilid D., Ragl P. Phase relations and hydrogen absorption of neodymium-iron-(boron) alloys // *J. Material Science*. 1983. V. 23. P. 2135–2141.

- Schle U.D., Nagel H. A contribution to the mechanism of the hydrogenation of Ni–Fe–B-alloys and the use of hydrogenated alloy for magnet production. Concated European Action on Magnets (CEAM). 1989. P. 521–531.
- Canessa J.M., Coey J.M. Hydrogen absorption and desorption in $Nd_2Fe_{14}B$ // *J. Appl. Phys. Letters*. 1986. V. 48. P. 442–444. DOI: 10.1063/1.96525.
- Williams A.J., McGuinness F.J., Harris L.R. Mass spectrometry hydrogen desorption studies on some hydrogenated NdFeB-type alloys // *J. Less-Common. Met.* 1991. V. 171. P. 149–155.
- Oesterreicher H., Abocho C. Fe₂R₂B type compounds for magnetic recording applications // *J. Phys. Colloques*. 1993. V. 48. No. C6. P. C6–45–C6–48. DOI: 10.1051/jphyscol:1993647.
- Rau S. Kinetics of the desorption of interstitial hydrogen in stable $Nd_2Fe_{14}B_{1-x}H_x$, $x \leq 5$. *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. P. 9632–9638. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.9632.
- Rau S., Becht H.-J., Haldar S., Ramachandran P., Banerjee H.D. Calorimetric study of the desorption of the interstitial hydrogen atoms in ferromagnetic $Nd_2Fe_{14}B_{1-x}H_x$ ($x \leq 5$) microcrystals // *J. Phys. Rev. B*. 1997. V. 56. P. 726–737.
- Issart G., Yelon W.B., Miraglia S., Fruchart D. Neutron-diffraction study of the insertion of hydrogen in $Nd_2Fe_{14}B$ // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. P. 1892–1898. DOI: 10.1063/1.360730.
- Kleppa O.J., Metzidak M.E., Charles T.V. High-temperature calorimetry in metal-hydrogen system. I. Ta + H₂ at 703 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1973. V. 5. P. 595–602.
- Wend H., Leisner E. Phase diagram and thermodynamic parameters of the quaternary interstitial alloy Fe₂Si_{0.5}H_x in equilibrium with hydrogen gas // *J. Phys. F*. 1980. V. 10. P. 2147–2156.
- Oesterreicher K., Oesterreicher H. Structure and magnetic properties of $Nd_2Fe_{14}B_{1-x}H_x$ // *J. Phys. Status Solidi (a)*. 1984. V. 85. K61–K64. DOI: 10.1002/pssa.2210850152.
- Gilford D., Li H.S., Murray J.M. Magnetic properties and crystal structure of $Nd_2Fe_{14}B$ // *Solid State Commun.* 1984. V. 50. P. 497–499.
- Herbst J.F., Croat J.J., Pinkerton F.E., Yelon W.B. Relationships between crystal structure and magnetic properties in $Nd_2Fe_{14}B$ // *J. Phys. Rev. B*. 1984. V. 29. P. 4176–4178.
- Dancho E.H.J., De Waeg D.B., Dueres J.J.C., van Nieuw H.M. Phase relationships, magnetic and crystallographic properties of Nd–Fe–B alloys // *J. Less-Common. Met.* 1986. V. 115. P. 357–366.
- Bevans G., Kleppa O.J. Significance of thermal effect associated with solid-gas reaction in Tian–Cahet calorimeter // *J. Chem. Thermodynamics*. 1977. P. 534–548.
- Aankin E.Ya., Verbeyski V.N. Calorimetric investigation of the hydrogen interaction with Ti_{0.92}Zr_{0.1}Mn_{1.1}V_{0.1} // *J. Alloys and Compd.* 2002. V. 230–232. P. 45–47.
- Vinogradov Yu.I., Karyakin A.V., Ukhomirskii A.A. Measurement and control systems of neutron facilities for scientific research // *Fun. Sci. and Technol.* 2005. V. 48. No 1. P. 696–699.
- Куркин А.В., Винogradов Ю.И. Прогресс для автоматизации физических измерений в экспериментальных реакторах (CRW-DAQ). Свидетельство РФ об официальной регистрации программы для ЭВМ No 2006612848 от 10.08.2006 г.
- Carrier L.A., Swick G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis. (IUPAC Recommendations) // *J. Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. P. 595–600.
- Delaunay de Rostier P., Fruchart D., Ponsomier L., Villard Y., Wolfers P., Youssef A., Coey J.M.D., Fruchart R., L'Heritier P.H. Structural and magnet properties of RE₂Fe₁₄BH_x (RE = Y, Ce, Fe) // *J. Less-Common. Met.* 1987. V. 129. P. 133–144.
- Fruchart D., Miraglia S. Hydrogenated hard magnetic alloys from fundamental to applications // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 5578–5583. DOI: 10.1063/1.347936.