

PACSnumbers: 61.72.Cc, 61.72.J-, 61.72.Mm, 61.72.sd, 66.30.jp, 82.40.-g, 82.65.+r, 88.30.rd

Фізико-технологічна аналіза наводнення титану у різних станах

А. А. Школа

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Здійснено систематичну фізико-технологічну аналізу основних етапів наводнення металів (Me) у газовому середовищі. Вперше указано на подвійну роль оксидної плівки на поверхні металу. З одного боку, вона створює активні комплекси типу метал–Оксигенова вакансія ($Ti^{+3}-V_O$), що є центрами дисоціації молекул H_2 , і при товщині оксиду $d \leq 0,45$ мкм уможливує проникати атомам H у Me. З другого боку, при товщині $d \geq 0,5-1,0$ мкм вона сильно перешкоджає проникненню H у об'єм Me. Спрямовано значну увагу на час інкубаційного періоду $\tau_{\text{інк}}$ як наслідок впливу багатьох параметрів і статистичних умов дослідження. Результати проілюстровано на широкому спектрі різних вихідних станів і дисперсності титану — від компактних дисків і шайб до стружки і порошку. В стружці з механічним і тепловим контактом процес наводнення є подібним до такого в компактних зразках, проте з пониженими залишковими напруженнями (за кімнатної температури). У насипному порошок через наявні капіляри коефіцієнт дифузії D_H зменшується в 10 разів порівняно з α -Ti.

Ключові слова: активні комплекси, окисна плівка, час інкубації, питома поверхня, алотропія.

A systematic study is performed for physical and technological analysis of the basic steps of hydrogen saturation of metals in gaseous environment. For the first time, it is pointed out onto the dual role of oxide film on the metal

Corresponding author: Andriy Antonovych Shkola
E-mail: pryadko@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

A. A. Shkola, The Physicotechnological Analysis of Hydrogen Saturation of the Titanium Metal in Different States, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 9: 1213–1231 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.09.1213.

surface. On the one hand, it generates active metal–oxygen complexes ($\text{Ti}^{+3}\text{-V}_\text{O}$) as centres of dissociation of H_2 molecules and, at oxide thickness $d \leq 0.45 \mu\text{m}$, permits the penetration of H atoms into the metal. On the other hand, at the thickness $d \geq 0.5\text{--}1.0 \mu\text{m}$, it strongly hinders a penetration of H into the bulk of the metal. Special attention is paid to the incubation time τ_{inc} as a result of influence of numerous parameters and statistical conditions of experiment. The results are illustrated for a broad gamut of the different initial states and degree of dispersion of titanium: from compact discs and washers to chips and powders. In the chips with mechanical and thermal contact of them, the kinetic process of hydrogen saturation is similar to those in compact specimens but with reduced residual stresses (at room temperature). The coefficient of diffusion D_{H} in a filler powder is 10 times less than in $\alpha\text{-Ti}$ thanks to capillarity.

Key words: active centres, oxide film, incubation time, specific surface area, allotropy.

Проведён систематический физико-технологический анализ основных этапов наводороживания металлов (Me) в газовой среде. Впервые указано на двойную роль оксидной плёнки на поверхности металла. С одной стороны, она создаёт активные комплексы типа металл–вакансия кислорода ($\text{Ti}^{+3}\text{-V}_\text{O}$), выступающие в роли центров диссоциации молекул H_2 , и при толщине оксида $d \leq 0,45 \mu\text{м}$ позволяет проникать атомам H в Me. С другой стороны, при толщине $d \geq 0,5\text{--}1,0 \mu\text{м}$ она сильно препятствует проникновению H в объём Me. Обращено значительное внимание на время инкубационного периода $\tau_{\text{инк}}$ как результат влияния многих параметров и статистических условий опыта. Результаты проиллюстрированы на широком спектре различных исходных состояний и дисперсности титана — от компактных дисков и шайб до стружки и порошка. В стружке с механическим и тепловым контактом процесс наводороживания похож на таковой в компактных образцах, но со сниженными остаточными напряжениями (при комнатной температуре). У насыпного порошка за счёт капилляров коэффициент диффузии D_{H} уменьшается в 10 раз по сравнению с $\alpha\text{-Ti}$.

Ключевые слова: активные комплексы, оксидная плёнка, время инкубации, удельная поверхность, аллотропия.

(Отримано 27 липня 2016 р.)

1. ВСТУП

Під час вбирання газу металом мають місце різні, часто приховані, етапи (стадії) проникання водню в метал. Якщо не вдаватися в детальний розгляд основних етапів наводнення металів, то всю багатостадійність цього процесу можна умовно поділити на два основні етапи: на той, що пов'язується з поверхнею (чи приповерхневим шаром), і на той, що пов'язується з об'ємом. На першому етапі відбуваються швидкоплинні процеси: міграція H_2 по поверхні та дисо-

ціятивна хемосорбція. Середня тривалість життя коливально-збудженої молекули $\tau_0 \cong 10^{-2}$ с, а електроннозбудженого атома чи молекули $\tau_0 \cong 10^{-8}$ с [1]. За Френкелем [2] час τ , що проминає перш ніж адсорбовані частинки повторно випаровуються в процесі встановлення динамічної рівноваги, залежно від теплоти адсорбції:

$$\tau = \tau_0 \exp\{Q/(RT)\},$$

де $\tau_0 = 10^{-13}$ с, Q — теплота адсорбції.

При зниженні теплоти адсорбції від 30 (для чистої поверхні) до 10 ккал/моль (для заповненого моношару) час адсорбції скорочується від 10^{-2} до 10^{-6} с [3].

Для другого етапу характерні процеси, які визначаються кінетикою дифузії в об'ємі та супроводжуються фазовими перетвореннями в об'ємі з типовими, наприклад, для IV групи металів, коефіцієнтами дифузії $\cong 10^{-7}$ (α -фаза) і 10^{-4} см²/с (β -фаза). Оскільки перебіг процесів взаємодії Н з металом (Me) в об'ємі є більш повільним, то і можливість їх вивчення могла би бути досконалішою.

Проте, аналіза літератури з наводнення металів вказує на те, що основна мета робіт все ж зводиться до вивчення впливу Н на ті чи інші властивості матеріалів або просто наводнення їх газом до найвищого значення MeH_x без наміру аналізу при цьому фізичних процесів.

Таким чином, в даній роботі постає задача дослідити в межах експерименту характер самого процесу проникнення, що потребує з'ясування двох важливих питань: що сприяє і що перешкоджає самому проникненню водню Н в метал не тільки для утворення твердого розчину в об'ємі, а й повного досягнення (чи недосягнення) формульного співвідношення MeH₂.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Для дослідження використовувався титан різних станів: I) йодидний титан; II) литий титан електродуговим перетопленням з йодидного та а) литий + відпал в α - і б) литий + відпал в β -області; III) одержаний електронно-променевим перетопленням за участю магнітного перемішування.

Зразки мали форму дисків $\varnothing 10-12$ мм з висотою $h = 2-3$ мм. Густина всіх використаних станів Тi визначалась методом гідростатичного зважування: середнє значення розраховували за даними 4-5 вимірів з відносною похибкою 10^{-4} .

До речі, важливими характеристиками станів є структурні дані — поперечник зерна та примежова зона — величини, що хоча і не заважають досягненню концентрації водню значень $C_H \leq 4\%$ мас., все ж впливають на перебіг самого процесу. Ріжниця ж в природі

вихідних станів проявляється тільки в індивідуальних кінетико-термодинамічних параметрах [4].

Наводнення здійснювалось за методикою [5]. Зміна маси зразка за рахунок вбирання водню розраховувалася заздалегідь виходячи з маси матеріялу та параметрів апаратури, перераховувалася за величиною зниження показів стрілки манометра типу МО $P_{\max} = 6$ кгс/см² з ціною поділки (роздільча здатність апаратури) $s = 0,012$ ат./под. (кгс-см⁻²/под.).

Кількість можливого увібраного водню чи кисню оцінювалася зважуванням на вагах ВЛР-20 з точністю $1,5 \cdot 10^{-5}$ г. В разі зафіксованого часткового окиснення зразка в окремих випадках вміст увібраного водню визначався додатково за допомогою хроматографа ВН-9.

Для подальшого поглибленого розуміння початкового етапу процесу не можна оминати поняття так званого інкубаційного періоду $\tau_{\text{інк}}$ та ролі утвореної окисної плівки на поверхні металу, про що повідомляється нижче.

3. СПОСОБИ НАВОДНЕННЯ КОМПАКТНИХ МЕТАЛІВ І СТОПІВ У ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Наводнення в установці ВВГМ-2¹ [6] (Сівертсова система) може здійснюватися різними способами в залежності від водневбирної здатності матеріялу і поставленої задачі.

1. Реактор з вбирним об'єктом було випомповано до $\cong 10^{-5}$ торр і наповнено газом Н₂ до тиску P_R . Здійснюється запис часових залежностей тиску $P_R(\tau)$ і температури $T(\tau)$ в області зразка. Зразок може бути взятий у вихідному стані, або підданий термообробленню у вакуумі. Початок вбирання визначається за допомогою чутливого манометра системи МО. Зазначаються параметри: температура початку вбирання $t_{\text{пч}}$ і час від моменту нагріву до помітного вбирання $\tau_{\text{інк}}$.

2. Реактор з вбирним матеріялом випомповується паромасляним і сорбційним насосами до 10^{-5} торр. Водночас з цим уособлена шахтна піч нагрівається до температури 650–700°C, одягається на реактор і забезпечує в ньому температуру, що близька до режимної, тобто необхідної для вбирання. Після встановлення в реакторі необхідної температури t_A (рис. 1) в нього впускався водень, що мав кімнатну температуру t_k , до значення тиску P_A . Оскільки $t_k \ll t_A$, то після введення водню температура в реакторі знижується до значення t_m ($t_k < t_m < t_A$) і, відповідно, тиск падає до значення P_m внаслідок відбору реакторною системою від печі енергії, що сягає значення до $Q \cong 220$ ккал.

¹Розробка Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

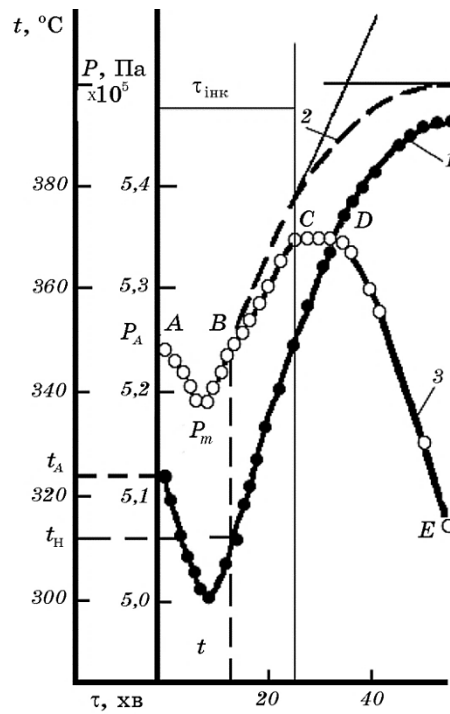


Рис. 1. Криві зміни температури (1) та тиску (3) водню з часом при наводненні титану та зміна тиску у відсутності взаємодії (2).

Fig. 1. Curves of change of temperature (1) and pressure (3) of hydrogen with time during titanium hydrogen-saturation process, and pressure change at the absence of interaction (2).

4. СКЛАДОВІ ТИСКУ ГАЗУ В РЕАКТОРІ ТА ЇХ СПІВВІДНОШЕННЯ

Тиск в реакторі P_R має три складові і співвідношення їх значень змінюється в залежності від зміни P і T в певний момент процесу наводнення. Зміна тиску в реакторній системі ΔP_R в загальній формі має вигляд:

$$|\Delta P_R| = |\Delta P_t| + |\Delta P_{ds}| + |\Delta P_{ab}|,$$

де ΔP_t — зміна тиску, зумовлена зміною температури Δt , ΔP_{ds} — зміна тиску, зумовлена процесом десорбції, що супроводжує весь процес, ΔP_{ab} — зміна тиску, зумовлена вбиранням газу H_2 досліджуваною речовиною.

Якщо процес вбирання відбувається вже за кімнатної температури, то температура реактора $t_R = t_k$ і на нетривалих проміжках часу

$\Delta P_t = 0$. Тоді тиск в реакторі зумовлюється тільки двома процесами: вбиранням газу через поверхню в об'єм і десорбцією з об'єму зразка через його поверхню в об'єм реактора, тобто

$$|\Delta P_R| = |\Delta P_{ab}| + |\Delta P_{ds}|;$$

при цьому $\Delta P_{ab} \gg \Delta P_{ds}$.

Як правило, цей випадок має місце для особливо активно вбирних матеріалів або після заздалегідь проведеної активації об'єкта і є доволі екзотичним феноменом [7]. Проте це ще не заперечує того факту, що речовина може вступати в реакцію лише на частині поверхні об'єкта (диску, пластини) [8]. В більшості випадків, особливо при наводненні литих металів і стопів, в тому числі оброблених в різних фазових областях, процес потребує підвищених температур до 500°C та тривалого часу відпалу у водні до 6–8 год [4].

В залежності від умов досліду, — маси вбирного матеріалу і тривалості процесу вбирання, — доводиться змінювати «чутливість» самого процесу: до реакторного об'єму приєднувати додаткові, так звані баластні об'єми, що не включаються в нагрів, як реакторний об'єм, а залишаються весь час постачальниками газу в реактор за кімнатної температури t_k .

Тому при подальшому підвищенні температури газу в реакторі хід тиску $P_R(T)$ не співпадає з напрямком температурного ходу печі та реактора і через певний час спостерігаються розходження у тенденціях зміни температури і тиску (рис. 1, точка *B*) та відхил залежності останнього від попереднього напрямку $P_m B$. Ступінь відхилення пов'язаний із величиною співвідношення об'ємів з газом $V_R^{(H)}/V_{\text{бал}}^{(H)}$, нагрітого в реакторній системі $V_R^{(H)}(T)$ і баластного (запасного) $V_{\text{бал}}^{(H)}$ за кімнатної температури t_k .

Очевидно, $\Delta P_t + \Delta P_{ds}$ дає внесок у зростання тиску і тільки з точки *C* (рис. 1) ця сума зрівнюється із складовою ΔP_{ab} , що зумовлена вбиранням, і з точки *C* до точки *D* крива значень тиску в реакторі P_R є майже паралельною осі часу. Сама ж зміна тиску на ділянці *CD*

$$\Delta P_R = (\Delta P_t + \Delta P_{ds}) - \Delta P_{ab} = 0.$$

Отже, точку *C* можна обрати за зафіксований початок вбирання на кривій P_R (рис. 1) при вказаній роздільчій здатності апаратури.

Отож, час, відрахований від початку нагріву (рис. 1, точка *A*) до початку вбирання (рис. 1, точка *C*), можна назвати часом інкубаційного періоду $\tau_{\text{інк}}$; його величина вказує на характер подальшого перебігу процесу. З точки *D* починається раптове вбирання (abrupt absorption), і ΔP_{ab} перевищує решту складових: $|\Delta P_{ab}| > |\Delta P_t| + |\Delta P_{ds}|$.

Варто зазначити, що здебільшого в літературі з абсорбції водню в металах фіксується тільки момент раптового вбирання, починаючи

з точки D [9–14] — вбирання взагалі. Вся ж підготовча (активувальна) частина процесу і реальне слабке вбирання залишаються поза увагою, що і призводить до втрати більш цілісного охоплення й аналізу процесу наводнення з урахуванням його невід’ємної і важливої інкубаційної частини.

5. ИНКУБАЦІЙНИЙ ПЕРІОД $\tau_{\text{инк}}$ — ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПАРАМЕТЕР НАВОДНЕННЯ МЕТАЛІВ

А. Основні поняття. Результати досліджень з кінетики наводнення металів в більшості подаються як часові залежності швидкості реакції ($\text{г}\cdot\text{см}^{-2}$), концентрації водню C_{H} (% мас.) чи густини потоку J ($\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$) в межах часу $0-\tau$. Тут за початок відліку обирається момент явного значного зниження тиску, що відповідає приросту речовини (атомів Н) в зразку. Час же, що передував (від моменту контакту Н з Ме до поміченого вбирання), як зазначалося вище, не враховується в переважній більшості робіт і випадає з контексту всього процесу.

Проте, навіть в кінетиці звичайних хемічних реакцій, де умови істотно сприятливіші для здійснення реакції, ніж в твердому стані, наявність речовини протягом деякого часу (періоду індукції) виявити не вдається ні аналітично, ні графічно — криві практично зливаються з віссю часу [1, 10].

Процеси переносу у твердому тілі (метали, стопи) ускладнені багатьма чинниками: зміна складу, структури, окиснення поверхні, залишкові та температурні напруження й їх повільна релаксація і, зрештою, фазові перетворення. Це викликає нестаціонарний перебіг реакції наводнення, уповільнення процесу та затримання його на тривалий час [15].

Очевидно, вже при контакті поверхні об’єкту з газом стає незаперечним той факт, що взаємодія Н з Ме визначає час до початку зафіксованого вбирання, який може вказувати на весь подальший характер процесу.

Фактично, цей час (інкубації) стає важливим критерієм в кінетиці наводнення і нехтувати ним не можна. Питання тоді тільки зводиться до точності визначення цієї величини.

Б. Критерії визначення $\tau_{\text{инк}}$. Визначається цей час експериментально як результат одночасної дії сукупності всіх процесів завдяки чутливому манометру і точність визначення обумовлена роздільною здатністю апаратури $P_m/n = s$, де P_m — граничне значення вимірюваного тиску, а n — кількість поділок на шкалі.

Може здатися, що зменшенням P_m і збільшенням n можна було б підвищувати роздільчу здатність і точність виміру, але при деякому значенні s вимірювані величини стають порівнянними з похибкою вимірювання, і такий підхід втрачає сенс.

Очевидно, для будь-якої вимірювальної апаратури необхідна відповідна кількість атомів, аби вона відгукнулася на входження водню в об'єм Me . Дійсно, оцінка кількості атомів, наприклад, для манометра MO з параметрами $P_m = 6$ кгс/см² і $n = 500$, де $P_m/n = 0,012$ ат./под., і для розмірів зразка $\varnothing 13,2$ мм і $h = 3$ мм (титановий диск), достатньої для сигналу приладу — зниження показань манометра на одну поділку, відповідає кількості увібраних атомів H , що пройшли через одиницю площі в об'єм: $N \cong 5,5 \cdot 10^{20}$ см⁻².

На практиці ж достатньо зафіксувати період часу, коли положення стрілки манометра залишається незмінним, тобто $\Delta P_R = 0$ і, відповідно, ділянка часової залежності тиску P_R в реакторі залишається паралельною осі часу: $P_R^{(CD)} || \tau$ (рис. 1).

Звісно, $\tau_{\text{інк}}$ не є прецизійним відображенням явища на молекулярному рівні, зате постає ще одним макропараметром процесу.

Значення $\tau_{\text{інк}}$ для різних станів Ti подано в табл. 1. На однозначну залежність значення цього параметра від якоїсь однієї величини вказати нелегко, надто багато чинників впливають на $\tau_{\text{інк}}$. Звернемо спочатку увагу на виникнення та роль окисної плівки на поверхні металу в процесі наводнення як неминучого явища процесу.

6. АКТИВАЦІЯ ПОВЕРХНІ. ОКИСНА ПЛІВКА ТА ЇЇ ПОДВІЙНА РОЛЬ В ПОЧАТКОВОМУ ПРОЦЕСІ НАВОДНЕННЯ МЕТАЛІВ

Підвищений інтерес до вивчення взаємодії водню з металами ще в 40–50-х роках минулого століття наштовхнувся на проблему впливу кисню на процес наводнення [9, 10, 16]. Як і вся попередня, так і наступна література твердила про найімовірніше негативний вплив кисневої плівки на проникнення атомів Гідрогену в метал: плівка оксиду на поверхні металу стає завадою для утворення гідридів в об'ємі металу. Єдиний спосіб запобігти цьому явищу — відпал об'єкту наводнення у високому вакуумі. Проте відомо, що відпал, навіть у вакуумі 10^{-8} мм рт. ст., не запобігає присутності кисню на поверхні, а то й утворенню тонкої плівки TiO_x (долі мікрона). І результат, часом, виглядав курйозно: метою відпалу було уникнення окисної плівки, а реально вона, як виявлялось, існувала. І завдяки відпалу в ній швидкість вбирання лінійно зростала з часом із самого початку. Зразок же невідпалений потребував додаткового часу, так званого індукційного періоду, аби вийти на таку швидкість вбирання, як у «чистому» відпаленому зразку. Фактично, невідпалений зразок набував окисної плівки певної товщини, як згодом було вказано в [17]. А це потребувало додаткового (індукційного) періоду, як вказали автори в [11].

Досліди підтверджують, що плівка TiO_x на поверхні металу товщиною до $d \leq 0,45$ мкм не заважає, а сприяє проникненню водню [11, 17], про що буде повідомлено й нижче. Проте, при товщині ок-

ТАБЛИЦЯ 1. Значення питомої площі поверхні об'єкту S/m , інкубаційного періоду $\tau_{\text{інк}}$, температури режиму $t_{\text{реж}}$ та часу наводнення $\tau_{\text{нав}}$ до дигідриду титану йодидного в різних умовах дослідів.

TABLE 1. The value of the specific surface area S/m of the object, the incubation period τ_{inc} , temperature $t_{\text{реж}}$ and time τ_{hyd} of hydrogen saturation to titanium dihydride in different conditions of experiment.

№ досл.	Вихідний стан		S/m , см ² /г	$\tau_{\text{інк}}$, хв	Параметри режиму	
	Матеріал, кількість	Умови дослідів			$t_{\text{реж}}$, °С	$\tau_{\text{нав}}$, хв.
Диски компактні						
10	Диск, 3 шт.	Тигель відкритий	2,92	11	380	208
11	Диск, 1 шт.	Тигель відкритий	2,26	15	390	196
Стружка						
23	Стружка, 3г	Розсипана, без механічного і теплового контакту по дну	$\cong 27$	13	410	78
24	Стружка, 1г	Розсипана, без механічного і теплового контакту по дну	$\cong 27$	27	410	177
22	Стружка, 3г	Засипана в закритому тиглі, з механічними і тепловими контактами складових	$\cong 27$	18	400	84
25	Стружка, 1г	Засипана в закритому тиглі, з механічними і тепловими контактами складових	$\cong 27$	21	390	62
Порошок						
26	Порошок, 1г	Засипаний у відкритому тиглі	6,0 (за габітусом) 900 (за загальною площею поверхні)	10	390	42

сиду $d \cong 0,5-1,0$ мкм значно сповільнюється проникнення водню, а при $d \geq 1,0$ мкм процес може цілком загальмуватись [15, 18].

Отже, оксид на металі стає перешкодою проникненню, спричинюючи сповільнення, починаючи тільки з певних товщин оксидної плівки. Прямий дослід переконує: один зразок Тi в гарячій зоні, що пройшов нагрів і починав вбирати Н, і другий, що попадав в цей момент із зони з нижчою температурою і тривалий час не вбирав — не набули окисної плівки на поверхні металу [17].

В багатостадійному процесі наводнення металів першими кроками виступають дифузія молекули водню по поверхні та її розпад на два атоми — дисоціативна хемосорбція. Останні десятиліття присвячено активному вивченню дефектних станів на поверхні TiO_2 , в його різновидах — рутилі та анатазі. Можливе існування цих станів пов'язується із комплексами Ti^{3+} -Оксигенова вакансія, тобто $\text{Ti}^{3+} + V_{\text{O}}$ [18].

Отже, одна з перших стадій — дисоціація молекули H_2 — потребує наявності дефектів — йонів Ti^{3+} та Оксигенових вакансій V_{O} , а значить, і присутності кисневої плівки в цілому. Тоді виникає проблема постачання цих дефектів на поверхню.

Можна припустити, що Оксигенові вакансії дифундують від металу через товщу плівки, а це водночас пов'язано з міграцією йонів Оксигену. Потреба ж у додатковому підвищенні температури для спричинення вищезазначених дефектів явно відпадає, бо вже за $650\text{--}700^\circ\text{C}$ починається активна самодифузія.

Згідно з [17], відпал у вакуумі супроводжується окисненням, при входженні водню через плівку з $d = 0,35$ мкм реалізується з часом процес фазових перетворень і з'являється дігідридна фаза TiH_2 . Очевидно, за температур наводнення $370\text{--}420^\circ\text{C}$ не виникає потреби в додаткових дефектах V_{O} . Тим паче, що оцінка коефіцієнту дифузії кисню, припустимо, від металу до поверхні ($D_{\text{O}\rightarrow\text{Ti}} = 10^{-14}\text{--}10^{-16}$ cm^2/c [19]) за цих температур вказує на загальний процес, непорівнянний з дифузійною швидкістю самого протона в рутилі ($D_{\text{p}\rightarrow\text{TiO}_2} = 10^{-10}\text{--}10^{-8}$ cm^2/c [20]). Оцінка дифузії самих Оксигенових вакансій, якщо обрати типове для літератури значення енергії активації для неї в TiO_2 $E_{V_{\text{O}}} = 0,84$ еВ [21], дає $D_{V_{\text{O}}} = 3,3 \cdot 10^{-9}$ cm^2/c , і рух через плівку товщиною $d = 0,35\text{--}0,45$ мкм потребував би часу від $\tau > 100$ с до годин за умови стікання цих вакансій на дислокації та примежові області зерен.

Якщо перебіг процесу наводнення триває, то, найімовірніше, тут стаються швидкоплинні електронні процеси. Рух вакансій V_{O} найбільш імовірний за рахунок адсорбованого кисню (дисоційовані молекули води), що утворює колони рухливого кисню [22].

Дуже переконливим є електронний транспорт через поляронні стани (стрибки) в стехіометричному TiO_2 в моделях для анатазу та рутилу, що відрізняються енергіями зв'язку при перенесенні електрона в цих модифікаціях. Поляронні стани пов'язуються з трансляцією вільного електрона в ґратниці кристалу з одночасною поляризацією йонів. При цьому електрон характеризується рухливістю та ефективною масою. Легко оцінити, наприклад, час руху електрону в рутилі, де він складає $6 \cdot 10^{-13}$ с, а в анатазі — $3,24 \cdot 10^{-8}$ с, відповідно і для самого полярону: в рутилі — $1,1 \cdot 10^{-9}$ с, в анатазі — $1,7 \cdot 10^{-10}$ с [23].

Рухливість електрона (і полярона) в TiO_2 забезпечує швидкі пе-

реходи від Ti^{4+} до Ti^{3+} завдяки реакції $Ti^{4+} + e^{-} \rightarrow Ti^{3+}$, що призводить до утворення комплексів $Ti^{3+}-V_O$, на яких здійснюється дисоціація молекул водню на два атоми (протони) $H_2 \leftrightarrow H + H$, які далі дифундують через приповерхневий оксидний шар в об'єм металу.

Отже, тонка плівка оксиду товщини $d \leq 0,35$ мкм не заважає проникненню атомів Н в Ме. Водночас, присутність її на поверхні забезпечує дисоціацію молекул H_2 , необхідну для здійснювання наступних стадій процесу: дифузії атомів Н по поверхні, їх проникнення через межу поверхня–об'єм та дифузії в об'єм [24].

7. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Утворення окисної плівки на поверхні металу — неминучий факт, що супроводжує багатостадійний процес наводнення. В розділі 6 стисло розглянуто природу плівки та її подвійну роль в цьому фізичному процесі.

В роботі зв'язувальним фактором для багатьох макропараметрів виступає характеристичний час — інкубаційний період $\tau_{\text{інк}}$. Це поняття де прямо, а подекуди опосередковано виступає похідною величиною багатьох фізичних і геометричних умов досліду. Тому цю величину можна сприймати як фізико-технологічну характеристику процесу, хоча не завжди однозначно і відповідно зв'язану з тим чи іншим заданим параметром. Це ілюструють дані табл. 1 і 2. В таблиці 1 подано дані по матеріалах з титану йодидного.

А. Титан йодидний. Диски компактні. Диски виточені з титану йодидного: $\varnothing 10-12$ мм і $h = 2-3$ мм. Питома площа поверхні $S/m = 2,3-2,9$ см²/г. Потребують стабільної температури $t_{\text{реж}} = 380-390^{\circ}\text{C}$ і часу наводнення зразків масою 1,5–2 г $\tau_{\text{нав}} \cong 200$ хв. Тут $\tau_{\text{інк}} = 10-15$ хв, спостерігається його залежність від площі поверхні: із збільшенням цієї величини $\tau_{\text{інк}}$ знижується.

Стружка із розмірами 3,7×1,8×0,3 мм³. Бралася стружка з масою 1 і 3 г, завантажена у реактор згідно з двома технологічними умовами: а) стружка розсипалася так, щоб був відсутній механічний і тепловий контакт між її складовими; б) частинки стружки мали цей контакт. Стружка бралася з йодидного титану як матеріал із значно нижчими залишковими напруженнями в порівнянні з тими, що наявні у компактних дисках після механічного оброблення чи, ще у більшій мірі, у дисках з литого Тi після того чи іншого способу топлення. При цьому зверталась увага на роль геометрії досліду та способу розміщення складових стружки, тобто на роль статистичних умов досліду.

Хоча сумарне значення $\sum_{i=1}^n S_i / \sum_{i=1}^n m_i \cong 27$ см²/г у випадку (а) досить значне, але відсутність контакту між частинками зводиться до індивідуального наводнення кожної уособленої складової і гус-

ТАБЛИЦЯ 2. Значення повної (S) та питомої (S/m) площі поверхні об'єкту, мікротвердості H_μ , інкубаційного періоду $\tau_{\text{інк.}}$, температури режиму $t_{\text{реж}}$ та часу наводнення $\tau_{\text{нав}}$ до дигідриду титану литого різними способами.

TABLE 2. Total (S) and specific (S/m) surface area of the object, microhardness H_μ , incubation period $\tau_{\text{інк.}}$, temperature $t_{\text{реж}}$ and time $\tau_{\text{нав}}$ of hydrogen saturation to dihydride of titanium casted by a different ways.

№ досл.	Вихідний стан		S/m , см ² /г	S , см ²	H_μ , кгс/мм ²	$\tau_{\text{інк.}}$, хв.	Параметри режиму	
	Матеріал, кількість	Умови дослід					$t_{\text{реж}}$, °С	$\tau_{\text{нав}}$, хв.
Титан литий електродуговим перетопленням								
9	Диск*, 3 шт.	Тигель відкритий	3,42	≤6,88	185	107	390	516
13	Диск, 3 шт. відпалений в α -області	Тигель відкритий	3,56	6,73	148	104	I етап — 420 II етап — 470	478
12	Диск, 3 шт. відпалений в β -області	Тигель відкритий	5,18	10,18	146	30	375	340
Титан литий електронно-променевим перетопленням, компактні диски та шайби ($D_{\text{зовн}} = 45$ мм, $d_{\text{вн}} = 30$ мм)								
Диски								
15	Диск, 1 шт.	Тигель відкритий	270	3,424	160	13	535	268
Шайби								
18	Ціла шайба	Контейнер відкритий	5,51	18,88		11	480	35
19	S шайби	Контейнер відкритий	5,22	≥11,0		11	160	56
20	j шайби	Контейнер відкритий	5,26	5,504		10	446	37
21	1/8 шайби	Контейнер відкритий	5,32	3,025		80	580	148

*Для порівняння в Ті йодидному $H_\mu \cong 104$ кгс/мм²; результати вимірювання від центру диска до краю через $\Delta l = 2$ мм: 102, 136, 148, 182 кгс/мм².

тина потоку водню через поверхню усієї стружки є сумою потоків в усіх n складових розсипаної стружки, тобто $J = \sum_{i=1}^n J_i$.

Звісно, там де маса (і поверхня) більша ($m = 3$ г) при одній S/m і

$\tau_{\text{інк}}$ має тенденцію до зменшення (табл. 1, дослід 23). В обох випадках з масами 1 і 3 г виникає потреба в зростанні $t_{\text{реж}}$ до 410°C і, відповідно, часу наводнення.

Коли зсипана стружка знаходилась у закритому тиглі (випадок (б)) її складові мали механічний і тепловий контакт, що наближало їх стан до компактного, але водночас знімалося значне залишкове напруження. У зразках з масами 1 і 3 г $\tau_{\text{інк}}$, час наводнення і температура режиму значно зближались для різних мас (табл. 1, дослід 22, 25). Тут можливе утворення тонкого шару гідриду, як продукту реакції, на деяких складових стружки, який може ставати каталізатором (автокаталіза) [25].

Порошок насипний. Порошок у відкритому тиглі (табл. 1, дослід 26) масою $m \geq 1$ г набув форми циліндра з розмірами $\varnothing 16$ мм, $h = 4$ мм. Звідси можна було оцінити площу поверхні за габітусом $S_{\text{пов}} \cong 6$ см². До того ж подається площа поверхні всього порошку, що визначена як питома поверхня складових порошку за тепловою десорбцією азоту за ГОСТом 23401-78 «Порошки металлические, катализаторы и носители. Определение удельной поверхности» (В. В. Паничкина, И. В. Уварова).

Тут стає очевидним, що, якби з самого початку вбирання в процес включалися всі частинки порошку із $S/m \cong 900 \pm 180$ см²/г, сам процес наводнення міг відбутися набагато швидше, як у зразках з такою ж геометрією. Проте, як видно з табл. 1, $\tau_{\text{інк}} = 10$ хв, а температура режиму $t_{\text{реж}} = 390^\circ\text{C}$ — параметри схожі з тими, що у випадку компактних дисків.

Отже, геометрія досліду уможлиблює оцінювати глибину Δh можливого проникнення водню через приповерхневий шар за умови наявності α -фази, як контролювального чинника процесу [15, 16]. Вона складає 3% довжини радіуса чи товщини зразка. В даному випадку при русі дифузійного фронту з однієї з основ, на неї припадає шар у 2 мм вглиб порошку. Це складає $\Delta h = 0,2 \times 0,03 = 6 \cdot 10^{-3}$ см. Оцінений при цьому коефіцієнт дифузії Н через порошок Ті за умовами досліду $D_{\text{Н} \rightarrow \text{пор.Ті}} = 6 \cdot 10^{-8}$ см²/с.

Численні дослідження переконують, що в межах α -Ті коефіцієнт дифузії Н $D_{\text{Н} \rightarrow \alpha\text{-Ті}} = 10^{-7}$ см²/с [15].

Тут порошок при наводненні виявляє свою особливість: наявність капілярних шляхів для Н зменшує на порядок величину $D_{\text{Н} \rightarrow \text{пор.Ті}}$ порівняно з $D_{\text{Н} \rightarrow \alpha\text{-Ті}}$, що і стверджується в джерелах з дослідження гетерогенної каталізи [3].

Власне, коефіцієнт дифузії через сам матеріал (крупинки Ті) залишається, як і зазначено вище, $D_{\text{Н} \rightarrow \text{Ті}} = 6 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

Взагалі, час проникнення водню з поверхні (газової фази) до середини крупинок можна було б розділити на три складові:

$$\tau_{\text{Н} \rightarrow \text{Ті}_{\text{порощ}}} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3,$$

де τ_1 — час дифузії водню в порожнинах до поверхні крупинки, τ_2 — час дифузії молекули H_2 по поверхні крупинки з остаточною дисоціацією на атоми, τ_3 — час дифузії атомів Н в об'єм крупинки та фазові перетворення в ній до TiH_x .

Оскільки $\tau_2 \ll \tau_1, \tau_3$, весь час в порошку фактично складається із часу дифузії в порах і, власне, в самому Ті (крупинках).

В. Титан литий. Загальні зауваження. Аналіза літератури з термообробки металів показує, що дослідження чистих металів у цьому напрямі проходило поспішно і зразу увага зосереджувалась на stopах [26, 27], як основі конструкцій для техніки. Водень же чисто тестовий матеріал і його важливо розглянути спочатку у взаємодії з елементарними матеріалами в різних станах. Тоді зрозумілішим стає, що робити з добавками інших речовин. А це ґрунтовніше висвітлити можна тільки на атомовому й електронному рівнях [15, 28].

У металів же алотропія дозволяє по справжньому використати роль перетоплення та термічного оброблення. Після охолодження литого металу, він складається з того ж елемента, що й до нагріву, проте форма і розподіл структурних елементів (кристалічної ґратниці, кристалітів, примежових областей) можуть бути зовсім іншими [4].

Перекристалізація при переході через точку перетворення (для Ті — $882,5^\circ C$) може супроводжуватись і звичайним ростом кристалів (рекристалізація) (для литих і механічно оброблених металів) [26, 27].

Виходить, що відпал в α -фазі може приводити тільки до рекристалізації за рахунок дифузії, а в β -фазі (через точку перетворення) — перекристалізації та зміни форми і розміру зерна $\bar{a}_{перекр} \neq \bar{a}_{вих}$ [26].

Титан литий електродуговим перетопленням. Бралися диски $\varnothing 10$ мм і $h = 2$ мм, виточені із зливку (табл. 2). Структура дендритна. Матеріал ущільнюється в порівнянні з Ті йодидним. Змінюються на 0,9% [4] і середні значення поперечника зерна: $\bar{a}_{сер}^{лит} / \bar{a}_{сер}^{йод} = 0,275$, відповідно, і розміри примежової порушеної області $\delta_{лит} / \delta_{йод} = 4 \cdot 10^{-1}$. А великі залишкові напруження після перетоплення та механічного оброблення (мікротвердість зростає в 2,5–3 рази), а також зменшення структурних характеристик не сприяють проникненню Н, призводять до затримки початку вбирання. Звідси і $\tau_{інк} > 100$ хв., а за температури режиму $t_{реж} = 390^\circ C$ час наводнення триває 8–10 год.

Титан литий електродуговим перетопленням + відпалений в α -фазі. З таблиці 2 видно, що $\tau_{інк} > 100$ хв досягає такого значення, як і в литому, H_u зростає майже в 2 рази. При цьому змінились й структурні характеристики зерна: його розмір \bar{a} збільшився в 2 рази і,

відповідно, примежова область δ в 2,5 рази. Очевидно за $\tau = 50$ год. пройшла дифузія атомів між зернами і об'єкт залишився метастабільним або відбулося поєднання в одній операції істинного гарту ще від топлення з відпуском.

Підтвердження цього припущення було віднайдене при наводненні: цей процес проходив в два етапи, що потребувало підвищення температури $t_{\text{реж}}$ на 50° (штучний відпуск) чи штучне старіння. Разом з воднем процес нагрівання, звісно, ускладнився і мав ознаки хеміко-термічного оброблення металу в оточувальному середовищі зі зміним складом.

Через густину потоку J ($\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$) [15] та рушійну силу процесу $\partial\mu/\partial r$ видно, що потребу в підвищенні температури для старіння визначав водень, задіявши складові деформації: пружну та пластичну [4].

Титан литий електродуговим перетопленням + відпалений в β -фазі. Тут підвищена $S/m > 5$, а час $\tau_{\text{інк}} = 30$ хв, що в 3 рази менше ніж у Ті литого і відпаленого в α -фазі. Відпал за $1300^\circ\text{C} > t_{\text{перетв}}$ ($882,5^\circ\text{C}$) можна назвати фазовою перекристалізацією, що призводить до зростання структурних характеристик зерна ($\bar{a} = 990$ і $\delta = 30$ мкм), порівняно з попередніми йодидним і литим Ті. З'явилися знакосмінні сили, що чітко проявилися при щавленні: чергування стоншення і потовщення (розбухання) зразка (диск) [15], а також при вимірах геометрії зразків литих, а потім відпалених в α - та β -області (табл. 3).

Як видно з таблиці 3 відпал в α -фазі майже не змінює значення $d_{\text{сер}}$, але вже помітно змінюється товщина; в β -області обидва параметри значно змінюються. Як зазначалося вище, в β -області встигає пройти рекристалізація і разом із швидким охолодженням фіксуються знакосмінні напруги (нормальні до поверхні), що породжують сили, направлені вздовж поверхні основ зразка. З обох поверхонь встигає пройти і значне випаровування — втрата матеріалу, що призводить до потоншення диску. Зміна поперечника зерна, очевидно, сприяє полегшенню входження водню, що особливо помітно на першому етапі: $\tau_{\text{інк}} = 30$ хв.

Титан литий електронно-променевим перетопленням. Цей матеріал застосовувався у двох формах: диск і шайби. У диска $S/m = 2,7$. Варто порівняти два типи перетоплення електронно-променевої та електродугової, що відрізняються структурою («кошикова» і дендритна) та відповідно структурними характеристиками $a_{\text{ел.-пр}}/a_{\text{ел.-дуг}} = 1,6$, $\delta_{\text{ел.-пр}}/\delta_{\text{ел.-дуг}} = 1,87$. І хоча $\tau_{\text{інк}} = 13$ хв, значно нижче, ніж у литого електродуговим методом (> 100 хв), все ж при цьому типі топлення $t_{\text{реж}} = 535^\circ\text{C}$, як і у формі шайб ($440\text{--}480^\circ\text{C}$), досить висока. Тут, певне, основну роль відіграє сама структура. До того ж, при перетопленні Ті природа електронно-променевого топлення може

ТАБЛИЦЯ 3. Зміна параметрів литого Ті, відпаленого в областях α - та β -фаз (диски).**TABLE 3.** Change of the parameters of molten Ti annealed in areas of α - and β -phases (disks).

Матеріяли	Структурні характеристики зерна		Середні параметри зразка		Зміна у %		Примітки
	Поперечник, \bar{a} , мкм	Примежова область, δ , мкм	Діаметер, $d_{\text{сер}}$, см	Товщина, $h_{\text{сер}}$, см	$\Delta d_{\text{сер}}$, %	$\Delta h_{\text{сер}}$, %	
Ті литий	264	8	1,026	0,2005			
Відпалені в α -області	580	20	1,0333	0,175	0,7	-14,6	Зразок потоншується
Відпалені в β -області	990	30	1,3	0,162	21,0	-24,0	Зразок потоншується

значно змінювати спорідненість до неконтрольованого кисню [29].

Компактні шайби. Шайби брались з метою точніше зрозуміти роль поверхні в самому процесі, і у такому співвідношенні до цілої: 1:(1/2):(1/4):(1/8). При загальній $S/m > 5$ (см²/г) для перших трьох типів шайб $\tau_{\text{інк}}$ співпадають, як і $t_{\text{реж}}$ та $\tau_{\text{реж}}$ є близькими. Але 1/8 шайби випадає з цього контексту: тут проявляється чинник властивості самої площі основи ($\cong 1,3$ см²) (товщина $h \leq 1$ мм). Якщо схематизувати цю площу кругом, то її діаметер $D_{1/8} \cong 1,21$ см виявляється близьким до того, що є у диска $D_{\text{дс}} = 1,26$ см. Крім того, за вищезазначеної температури кисень і азот виступають, як конкуренти ($\tau_{\text{інк}} = 80$ хв), і процес проникнення водню сповільнюється. І хоча за зважуванням зміна маси сягає 3,685% мас., хемічна аналіза вказує на наявність водню в зразку тільки з концентрацією $C_{\text{Н}} = 3,51\%$ мас. і кисню $C_{\text{О}} \geq 0,008\%$ мас., що не заперечує і такої ж кількості N . До того ж хемічна аналіза переконливо показує, що в приповерхневому шарі диску товщиною $h = 2,5\text{--}3$ мм концентрація кисню з проб складає $C_{\text{О}}^{(\text{п})} = 0,074\%$ мас., а в середині зразка — тільки $C_{\text{О}}^{(\text{с})} = 0,017\%$ мас., тобто відрізняється в >4 рази.

Це досить прозоро видно із співвідношення S/m — питомої поверхні зразка (диск, шайба): $\frac{S}{m} = \frac{1}{\rho} \frac{S_{\text{пов}}}{S_{\text{осн}} h} = C \frac{S_{\text{пов}}}{V}$, де C — константа,

ρ — густина металу, V — об'єм зразка. Тут чисельник вказує на початкові процеси (міграція по поверхні та дисоціація молекули H_2), а об'єм — на подальшу дифузію атомів H та фазові перетворення.

Якщо в перші три зразки цілком задовольняють згаданим умо-

вам, то остання шайба (1/8 цілої) стає випадком, критичним в розумінні умов дисоціації. До того ж переважає конкурувальний кисень, і при висоті шайби $h \leq 1$ мм об'єм V стає щільним для дифузії Н в Ті. Тому зразок з площею основи поверхні $S = 1,3 \text{ см}^2$ і висотою 1 мм критично заповнюється киснем, що стає непереборною перешкодою для нормального процесу проникнення Н.

8. ВИСНОВКИ

1. При всій багатостадійності процесів наводнення металів частина швидкоплинних процесів в експерименті фактично не фіксована; контроль перебігу процесу взаємодії Ме–Н забезпечується зміною макропараметрів $P, T, v, m, \tau_{\text{інк}}, \tau_{\text{реж}}$.
2. Результируючий тиск в реакторі P_R є сумою тисків, обумовлених нагрівом реактора (P_t), вбиранням Н металом (P_{ab}) і супроводжуваним весь процес тиском десорбції з поверхні Ме (P_{ds}): $P_R = P_t + P_{ab} + P_{ds}$. Рівність $\Delta P_{ab} = \Delta P_t + \Delta P_{ds}$, тобто $\Delta P_R = 0$, вказує на початок вбирання Н.
3. Інкубаційний період $\tau_{\text{інк}}$ вказує на характер перебігу процесу і є, по суті, його фізико-технологічною характеристикою. Для відповідного стану матеріалу проглядається кореляція між $\tau_{\text{інк}}$ і одним із параметрів, наприклад, $S, S/m$ чи іншими умовами досліду, і може вказувати не тільки якісну, а й кількісну залежність від них.
4. Окисна плівка на поверхні металу відіграє подвійну роль: до товщини $d \leq 0,45$ мкм вона сприяє дисоціації молекул H_2 на атоми і проникненню Н в Ме, при $d \geq 0,45$ мкм процес гальмується, а після $d \geq 1,0$ мкм — перешкода у вигляді оксиду стає непереборною для Н. Дисоціація молекул H_2 здійснюється завдяки наявності активних центрів ($\text{Ti}^{+3}-\text{V}_\text{O}$).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев, *Химическая кинетика и катализ* (Москва: Химия: 1985).
2. Я. И. Френкель, *Z. Phys.*, **26**: 117 (1924).
3. Дж. Томас, У. Томас, *Гетерогенный катализ* (Москва: Мир: 1969) (пер. с англ.).
4. А. А. Школа, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 5: 689 (2014).
5. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Металлофизика*, **11**, № 6: 71 (1989).
6. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Завод. лаб.*, **56**, № 7: 41 (1990).
7. В. Г. Иванченко, В. А. Дехтяренко, Т. В. Прядко, *Порошковая металлургия*, № 5–6: 129 (2013).
8. В. Г. Левич, *Физико-химическая гидродинамика* (Москва: Физ.-мат. лит.: 1959).
9. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, **96**, No. 6: 364 (1949).

10. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *Met. Trans.*, **185**, No. 1: 741 (1949).
11. А. В. Ревякин, В. А. Резниченко, *Титан и его сплавы. Вып. II. Металлургия титана* (Москва: Изд.-во АН СССР: 1959).
12. А. Е. Градштейн, Н. Н. Кавтарадзе, Б. В. Нафиков, *ЖФХ*, **XLIII**, № 7: 1829 (1969).
13. Y. Hirooka, M. Miyake, and T. Sano, *J. Nucl. Mater.*, **96**, No. 3: 227 (1981).
14. J. W. Davenport, G. J. Dienes, and R. A. Johnson, *Phys. Rev. B*, **25**, No. 4: 2165 (1982).
15. А. А. Школа, *Особливості поглинання водню полікристалічним титаном та сплавами Ti-Al* (Автореф. дис. ... канд. техн. наук) (Київ: Інститут металофізики АН України: 1994).
16. R. J. Wasilewski and G. L. Kehl, *Metallurgia*, **50**, No. 301: 225 (1954).
17. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, Т. В. Прядко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 12: 1679 (2002).
18. R. L. Kurtz and V. E. Henrich, *Phys. Rev. B*, **26**, No. 12: 6682 (1982).
19. H. H. Wu and D. R. Trinkle, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, No. 4: 045504 (2011).
20. G. J. Hill, *Brit. J. Appl. Phys.*, Ser. 2, No. 1: 1151 (1968).
21. Б. И. Болтакс, *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках* (Ленинград: Наука: 1972).
22. H. H. Kristoffersen, J. O. Hansen, U. Martinez, Y. Y. Wie, J. Matthiesen, and R. Streber, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, No. 14: 146101 (2013).
23. N. A. Deskins and M. Dupuis, *Phys. Rev. B*, **75**, No. 23: 195212 (2007).
24. Т. В. Фланеган, *Proc. of the International Symposium (August 14–19, 1977, Geilo, Norway)* (Oxford: Pergamon Press, Ltd.: 1978), p. 135.
25. Х. Випф, *Водород в металлах* (Ред. Г. Алефельд, И. Фёлькль) (Москва: Мир: 1981), т. 2, с. 327 (пер. с нем.).
26. И. И. Новиков, *Теория термической обработки металлов* (Москва: Metallurgia: 1986).
27. В. Ю. Новиков, *Вторичная рекристаллизация* (Москва: Metallurgia: 1990).
28. А. А. Школа, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**, № 7: 917 (2001).
29. Н. И. Левицкий, *Сборник научных трудов* (Киев: ИПЛ АН УССР: 1987).

REFERENCES

1. G. M. Panchenkov and V. P. Lebedev, *Khimicheskaya Kinetika i Kataliz* [Chemical Kinetics and Catalysis] (Moscow: Khimiya: 1985) (in Russian).
2. Ya. I. Frenkel, *Z. Phys.*, **26**: 117 (1924) (in Russian).
3. J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Heterogennyy Kataliz* [Heterogeneous Catalysis] (Moscow: Mir: 1969) (Russian translation).
4. А. А. Школа, *Металлофиз. Новейшие Технол.*, **36**, No. 5: 689 (2014) (in Ukrainian).
5. G. F. Kobzenko and A. A. Shkola, *Металлофизика*, **11**, No. 6: 71 (1989) (in Russian).
6. G. F. Kobzenko and A. A. Shkola, *Zavod. Lab.*, **56**, No. 7: 41 (1990) (in Russian).
7. V. G. Ivanchenko, V. A. Dekhtyarenko, and T. V. Pryadko, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Nos. 5–6: 129 (2013) (in Russian).
8. V. G. Levich, *Fiziko-Khimicheskaya Gidrodinamika* [Physical-Chemical

- Hydrodynamics] (Moscow: Fiz.-Mat. Lit.: 1959) (in Russian).
9. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, **96**, No. 6: 364 (1949).
 10. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *Met. Trans.*, **185**, No. 1: 741 (1949).
 11. A. V. Revyakin and V. A. Reznichenko, *Titan i Ego Splavy. Vyp. II. Metallurgiya Titana* [Titanium and Its Alloys. Iss. II. Metallurgy of Titanium] (Moscow: Izd. AN SSSR: 1959) (in Russian).
 12. A. E. Gradshteyn, N. N. Kavtaradze, and B. V. Nafikov, *Zhurn. Fiz. Khim.*, **XLIII**, No. 7: 1829 (1969) (in Russian).
 13. Y. Hirooka, M. Miyake, and T. Sano, *J. Nucl. Mater.*, **96**, No. 3: 227 (1981).
 14. J. W. Davenport, G. J. Dienes, and R. A. Johnson, *Phys. Rev. B*, **25**, No. 4: 2165 (1982).
 15. A. A. Shkola, *Osoblyvosti Poglynannya Vodnyu Polikrystalichnym Tytanom ta Splavamy Ti-Al* (Thesis of Dissert. for Cand. Tekhn. Nauk) (Kyiv: Institute for Metal Physics, A.S. of Ukraine: 1994) (in Ukrainian).
 16. R. J. Wasilewski and G. L. Kehl, *Metallurgia*, **50**, No. 301: 225 (1954).
 17. G. F. Kobzenko, A. A. Shkola, and T. V. Pryadko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **24**, No. 12: 1679 (2002) (in Ukrainian).
 18. R. L. Kurtz and V. E. Henrich, *Phys. Rev. B*, **26**, No. 12: 6682 (1982).
 19. H. H. Wu and D. R. Trinkle, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, No. 4: 045504 (2011).
 20. G. J. Hill, *Brit. J. Appl. Phys.*, Ser. 2, No. 1: 1151 (1968).
 21. B. I. Boltaks, *Diffuziya i Tochechnye Defekty v Poluprovodnikakh* [Diffusion and Point Defects in Semiconductors] (Leningrad: Nauka: 1972) (in Russian).
 22. H. H. Kristoffersen, J. O. Hansen, U. Martinez, Y. Y. Wie, J. Matthiesen, and R. Streber, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, No. 14: 146101 (2013).
 23. N. A. Deskins and M. Dupuis, *Phys. Rev. B*, **75**, No. 23: 195212 (2007).
 24. T. B. Flanagan, *Proc. of the International Symposium (August 14–19, 1977, Geilo, Norway)* (Oxford: Pergamon Press, Ltd.: 1978), p. 135.
 25. H. Wipf, *Vodorod v Metallakh* [Hydrogen in Metals] (Eds. G. Alefeld and J. Völkl) (Moscow: Mir: 1981), vol. 2, p. 327 (Russian translation).
 26. I. I. Novikov, *Teoriya Termicheskoy Obrabotki Metallov* [Theory of Heat Treatment of Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
 27. V. Yu. Novikov, *Vtorichnaya Rekrystallizatsiya* [Secondary Recrystallization] (Moscow: Metallurgiya: 1990) (in Russian).
 28. A. A. Shkola, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **23**, No. 7: 917 (2001) (in Russian).
 29. N. I. Levickiy, *Sbornik Nauchnykh Trudov* (Kiev: IPL AN Ukr.SSR: 1987) (in Russian).