

PACS numbers: 28.41.Qb, 61.66.Dk, 61.72.Mm, 66.30.J-, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 88.30.rd

Особенности гидрирования сплавов системы Ti–V

Т. В. Прядко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев, Украина*

Определён характер и кинетические параметры процессов гидрирования сплавов системы Ti–V в зависимости от их состава и исходного состояния. Изучены степень гидрирования за один цикл нагрев–охлаждение и возможность увеличения водородной ёмкости за счёт циклирования сорбция–десорбция. Также исследован фазовый состав гидридов (Ti, V)H_x, полученных в условиях выполненных экспериментов. Установлено, что в интервале концентраций ванадия 0,25–5% масс. существует возможность получения стойких гидридов с повышенной сорбционной ёмкостью (H/Me = 2,18).

Визначено характер та кінетичні параметри процесів гідрування сплавів системи Ti–V залежно від їх складу і вихідного стану. Вивчено ступінь гідрування за один цикл нагрівання–охладження та можливість збільшення водневої місткості за рахунок циклування сорбція–десорбція. Також досліджено фазовий склад гідридів (Ti, V)H_x, одержаних за умов виконаних експериментів. Встановлено, що в інтервалі концентрацій ванадію 0,25–5% мас. є можливість одержання гідридів з підвищеною сорбційною місткістю (H/Me = 2,18).

The character and kinetic parameters of hydrogenation process of Ti–V system alloys are determined depending on their composition and initial state. Degree of hydrogenation for one heating–cooling cycle and the possibility of hydrogen capacity increasing due to sorption–desorption cycling is studied. The phase composition of (Ti, V)H_x hydrides produced under performed experimental conditions is also investigated. In the concentration range of vanadium 0.25–5 wt.%, a possibility to produce hydrides with high sorption capacity (H/Me = 2.18) is shown.

Ключевые слова: кинетические параметры гидрирования, гидрид, сорбция, десорбция, водородная ёмкость.

(Получено 31 июля 2014 г.; окончат. вариант — 5 сентября 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к проблемам, связанным с взаимодействием водорода с металлами, в последнее время усилился не только в связи с поиском путей предупреждения его крайне неблагоприятного, а иногда и катастрофического влияния на служебные характеристики материалов, но и благодаря всё большему использованию гидридов в различных отраслях промышленности, в частности, в области атомной энергетики и ядерных технологий для защиты от нейтронного излучения в качестве эффективных замедлителей быстрых нейтронов. Но эффективное использование водорода может быть только при его высокой плотности в единице объёма.

Наибольшую плотность атомов водорода, по сравнению с водой, полиэтиленом и парафином, которые используются для защиты от нейтронного и гамма-излучения, имеют соединения металлов с водородом — гидриды [1, 2]. Такие вещества могут удерживать большое количество водорода и оставаться в твёрдом состоянии, пригодном для использования. Данный класс материалов должен обладать необходимой механической прочностью, химической инертностью, иметь высокую радиационную и термическую стойкость, сохранять стабильные параметры в процессе эксплуатации. Наиболее соответствующим вышеперечисленным требованиям является титан, способный образовывать гидриды TiH_x с большой водородной ёмкостью: $x > 2$. При таком увеличении содержания водорода, согласно [3], массовый коэффициент вывода нейтронов возрастает в 1,5–1,6 раза по сравнению с гидридом состава $TiH_{1,64}$ и в 1,33–1,44 раза по сравнению с гидридом состава TiH_2 . Это, в свою очередь, приводит к уменьшению в 1,34–1,57 раза толщины защитного слоя материала, увеличению эффективности защиты, уменьшению материалоёмкости, а значит и стоимости производства защиты. К тому же гидрид титана — это порошок, из которого легко формируются изделия необходимой геометрии.

Если рассматривать титан как потенциальный материал для использования в водородной энергетике, следует учитывать, что растворимость водорода в α -Ti незначительна, и он не перспективен для накопления и хранения водорода. В объёмноцентрированной решётке β -титана на каждый атом металла приходится 6 тетраэдрических пор, размер которых близок к атомарному радиусу водорода, и он хорошо растворяется в этой фазе. Об этом свидетельствуют и коэффициенты диффузии водорода для каждой модификации: $D_\alpha = 1,8 \cdot 10^{-2} \exp\{-12380/(RT)\}$ [см²/с], $D_\beta = 1,95 \cdot 10^{-3} \exp\{-6640/(RT)\}$ [см²/с] [4]. При температуре $\cong 350$ – 370°C D_β превышает D_α на два порядка. Следовательно, стабилизация β -фазы в исходном состоянии может привести к улучшению кинетических параметров процессов гидрирования титана. Это возможно за счёт его легирования

элементом, являющимся β -стабилизатором с высокой активностью к взаимодействию с водородом. К таким элементам относятся ванадий, ниобий, тантал.

Учитывая, что взаимодействие ванадия с водородом характеризуется сложной диаграммой состояния с большим количеством фазовых переходов и гидридных фаз (в том числе соответствующих стехиометрическому VH_2), можно предположить, что такое легирование внесёт существенные изменения в кинетику взаимодействия титана с водородом [5–7]. Также ванадию присуща низкая температура гидрирования, и он приводит к стабилизации β -фазы титана при комнатной температуре [8]. Следовательно, легируя титан ванадием, можно ожидать улучшения кинетических параметров, а также, снизив температуру и увеличив скорость гидрирования, не ухудшить сорбционную ёмкость. Ещё одним из аргументов в пользу ванадия является тот факт, что он имеет близкую к титану плотность, т.е. в данном случае сплавы системы Ti-V не теряют своё существенное преимущество — малый удельный вес.

Система Ti-V-H вызывает интерес широкого круга исследователей. На данный момент известно, что Ti-V сплавы при наводороживании образуют ряд гидридных фаз, существование которых определяется как количеством поглощённого водорода, так и содержанием металлических компонентов. По результатам исследований кристаллической структуры и изменения параметров решётки в зависимости от содержания водорода и ванадия довольно точно установлены концентрационные области гомогенности всех фаз. Однако, взаимосвязь между структурой и фазовым составом исходных сплавов, чистотой используемых компонентов и водорода, режимами термоактивационной обработки с кинетическими параметрами процессов гидрирования и сорбционной ёмкостью на данный момент в литературе освещена недостаточно. Поэтому, выполнение комплексного исследования титановых сплавов с содержанием ванадия до 20% (здесь и далее — % масс.) для установления этой взаимосвязи является целесообразным. Выбор пределов легирования базируется на диаграмме состояния Ti-V-H [9] и результатах, полученных в работах [10–12], согласно которым в сплавах с содержанием ванадия до 5% при увеличении концентрации поглощённого водорода имеет место фазовое превращение $\delta \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta$, в интервале 5–20% — $\epsilon \rightarrow \delta$, свыше 20%, согласно [10], область тетрагональных искажений кристаллической решётки исчезает. Согласно [13], циклирование нагрев–охлаждение–нагрев в области $\epsilon \rightarrow \delta \rightarrow \epsilon$ -фазового превращения приводило к увеличению количества дефектов кристаллической структуры и, как следствие, к существенному повышению сорбционной ёмкости. В данном случае сплавы с содержанием ванадия до 5% проходят $\delta \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta$ -превращение в пределах одной изотермической выдержки, так как оно вызвано не из-

менением температуры, а количеством поглощённого водорода. Исходя из этого, было сделано предположение, что повысить водородную ёмкость можно за счёт увеличения количества дефектов кристаллической структуры, образующихся в результате увеличения количества циклов фазовых превращений.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплавы выплавляли в лабораторной электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в среде очищенного аргона, используя в качестве исходных компонентов титан йодидный Ti-I (ТУ48-4-282-72), чистотой 99,95% и ванадий электролитический марки ВЭЛ-1 (ТУ48-05-33-71), чистотой 99,9. Химический состав сплава определяли методом флуоресцентного рентгеноспектрального анализа на спектрометре VRA-30. Совпадение с номинальным составом — в пределах погрешности измерений ($\pm 0,03\%$).

Перед исследованиями с целью снятия напряжений, возникших в материале при кристаллизации и механической обработке, часть образцов была подвергнута термическому отжигу при температуре $(930 \pm 15)^\circ\text{C}$ в течение 100 часов. При этом образцы заворачивались в танталовую фольгу, помещались в двойные кварцевые ампулы со стружкой Ti-Zr сплава эквиатомного состава и подвергались вакуумированию.

Структуру сплавов изучали на оптическом микроскопе Neophot-32, оборудованном цифровой камерой. Поверхность образцов шлифовали механически, полировали на водной суспензии Cr_2O_3 . Сплавы протравливали с применением реактивов, рекомендованных для данных материалов, с последующей тщательной промывкой в проточной воде и этиловом спирте.

Фазовый состав и параметры кристаллических решёток определяли на дифрактометре ДРОН-3М со стандартным гониометром ГУР-8 с использованием монохроматизированного FeK_α -излучения путём съёмки как плоских монокристаллических, так и порошковых образцов. Линии дифрактограмм были проиндексированы с использованием базы данных JCPDS—International Center for Diffraction Data.

Взаимодействие сплавов с водородом изучали по методу Сивертса на установке ИВГМ-2М в режиме нагрева со скоростью $0,125^\circ\text{C}/\text{с}$ в интервале температур от комнатной до 400°C , а также в изобарно-изотермических условиях при давлении $\cong 0,5$ МПа. Сорбционно очищенный водород вводили при комнатной температуре при достижении в рабочем реакторе установки вакуума $1,33 \cdot 10^{-6}$ МПа. С целью более глубокой дегазации при вакуумировании одновременно с откачиванием реакторного устройства с образцами паромасля-

ным и сорбционным насосами выполняли его нагрев до температуры 350°C с последующим охлаждением до комнатной температуры (предварительная термообработка). В процессе гидрирования регистрировали временные зависимости $P_{H_2}(\tau)$, $T(\tau)$ и $T_k(\tau)$, исходя из которых вычислялись все другие параметры. Количество поглощённого водорода определяли взвешиванием с точностью $1,5 \cdot 10^{-5}$ г и рассчитывали по изменению давления в замкнутом объёме.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа исходные литые сплавы с содержанием ванадия от 0 до 5% — однофазны и имеют ГПУ-решётку. С увеличением содержания ванадия пики на дифрактограммах смещаются в сторону больших углов и становятся размытыми (рис. 1). Исходный литой сплав с содержанием ванадия 10% является двухфазным — ($\alpha + \beta$), а с содержанием ванадия 20% — однофазным, но с ОЦК β -структурой и параметром кристаллической решётки $a = 0,3234 \pm 0,0005$ нм. Зависимости параметров кристаллической решётки от содержания ванадия в пределах существования ГПУ-структуры приведены на рис. 2.

Согласно результатам микроструктурного анализа в сплавах с ГПУ-решёткой с увеличением содержания ванадия уменьшается

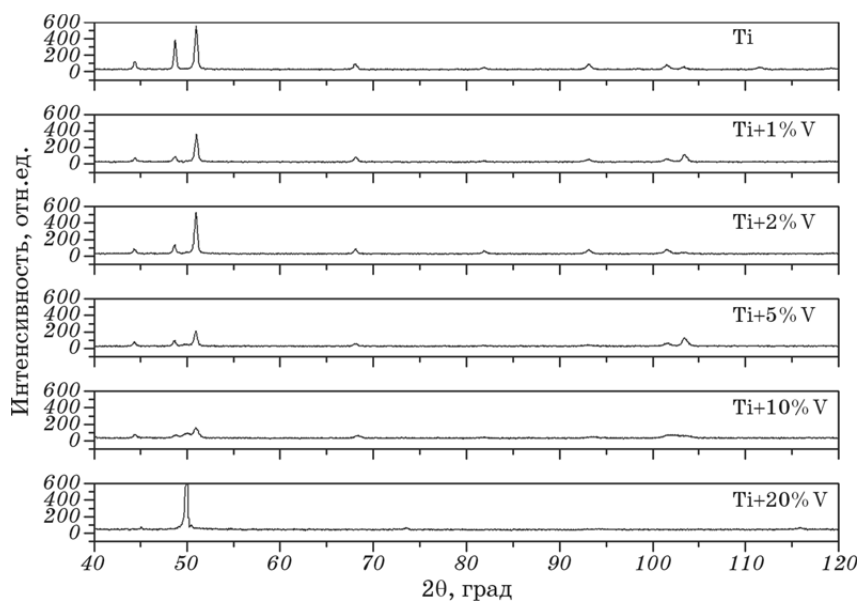


Рис. 1. Дифрактограммы исходных сплавов системы Ti-V.

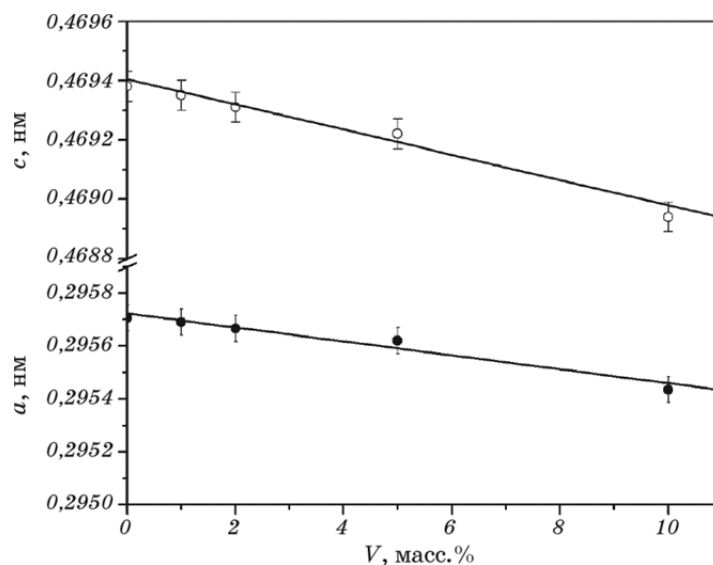


Рис. 2. Зависимости параметров кристаллической решётки сплавов, имеющих ГПУ-структуру, от содержания ванадия.

размер зёрен (рис. 3, *a–в*).

Переход к β -структуре с ОЦК-решёткой сопровождается существенным укрупнением зёрен (рис. 3, *г*).

Исследование процессов наводороживания сплавов, содержащих до 5% ванадия, показало, что температура начала активного поглощения снижается от 380°C для чистого титана до 320°C для сплавов с 2–5% V (рис. 4). Начальная скорость гидрирования сплава Ti–2% V, который обладает наибольшей сорбционной ёмкостью (табл. 1), составляет $\cong 1,7 \cdot 10^{-7}$ г/с, при достижении $C_H = 0,41\%$ она существенно возрастает до $\cong 8,4 \cdot 10^{-6}$ г/с. При увеличении содержания водорода до $\cong 4\%$ скорость процесса снова падает до $(1,5–3,5) \times 10^{-7}$ г/с.

Кроме того, легирование в указанных пределах позволяет сократить время с начала активного поглощения до достижения максимальной водородной ёмкости от 400–500 мин. для TiH_2 до 150–260 мин для $(Ti, V)H_{x \geq 2}$. При этом количество водорода, поглощённого сплавами в изобарно–изотермическом режиме за один цикл, значительно превышает количество водорода, поглощённого нелегированным титаном при тех же условиях (табл. 1).

Гидрирование сопровождается полным разрушением сплавов, так же как и в случае чистого титана, насыщенного до состава дигрида.

Несколько иной характер присущ наводороживанию сплавов с содержанием более 10% ванадия (рис. 5). Процесс гидрирования

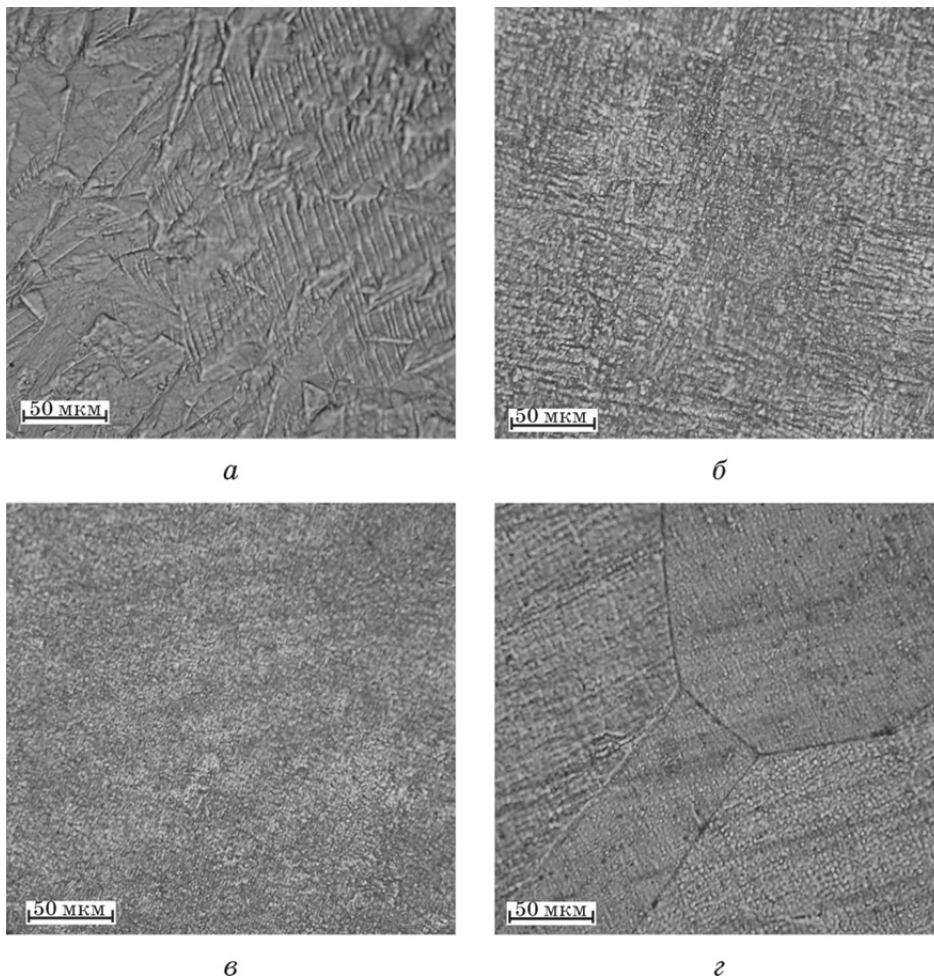


Рис. 3. Микроструктура сплавов системы Ti-V: Ti-1% V (а), Ti-5% V (б), Ti-10% V (в), Ti-20% V (г).

явно делится на несколько этапов: начавшееся при 200°C поглощение водорода при $\approx 250^\circ\text{C}$ сменяется его выделением с примерно такой же скоростью $\approx 9,3 \cdot 10^{-8} - 1,2 \cdot 10^{-7}$ г/с. При нагреве выше $\approx 320^\circ\text{C}$ сорбция возобновляется, и в условиях изобарно-изотермической выдержки при 375°C средняя скорость процесса составляет $\approx 7,0 \cdot 10^{-7}$ г/с, а концентрация водорода в образце достигает $\approx 3\%$.

Дальнейшее поглощение в этом режиме не происходит. Однако для этих сплавов возобновляется процесс гидрирования при охлаждении, о чем свидетельствует характерное отклонение зависимости $P(T)$. При комнатной температуре количество поглощённого водорода достигает $\approx 3,8\%$. И в этом случае гидрирование приводит

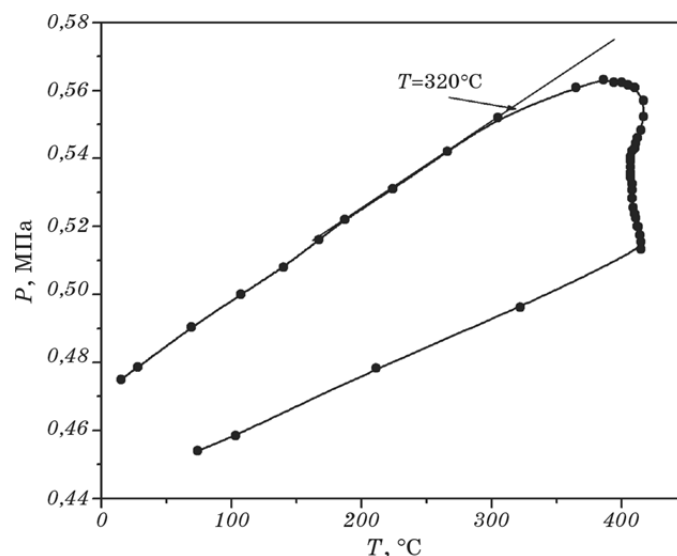


Рис. 4. Изменение давления водорода с температурой во время гидрирования сплава Ti–2% V.

к полному разрушению монолитных образцов.

Отклонение от линейности на зависимости $P(\tau)$ при нагреве может быть свидетельством существования в пределах твёрдого раствора микрообластей с различным содержанием ванадия, образовавшихся вследствие спинодального распада в пределах области расслоения β -фазы [14]. Несмотря на это, конечные продукты гидрирования сплавов с содержанием ванадия до 20% являются, по данным рентгенофазового анализа (табл. 2 и рис. 6), однофазными δ -гидридами $(\text{Ti}_{1-y}\text{V}_y)\text{H}_{2\pm x}$ с ГЦК-структурой, параметры кристалли-

ТАБЛИЦА 1. Кинетические параметры процесса гидрирования сплавов системы Ti–V.

Состав сплава	$T_{\text{н.п.}}$, °C	Продолжительность гидрирования, мин.	Концентрация водорода C_{H} при $T_{\text{ком.}}$ и $P_{\text{атм.}}$ ($\pm 0,02\%$)
Ti	380	330	2,41
Ti + 0,25% V	375	150	3,56
Ti + 1% V	345	160	4,01
Ti + 2% V	320	150	4,38
Ti + 5% V	320	220	3,98
Ti + 10% V	320	240	3,90
Ti + 20% V	320	250	3,86

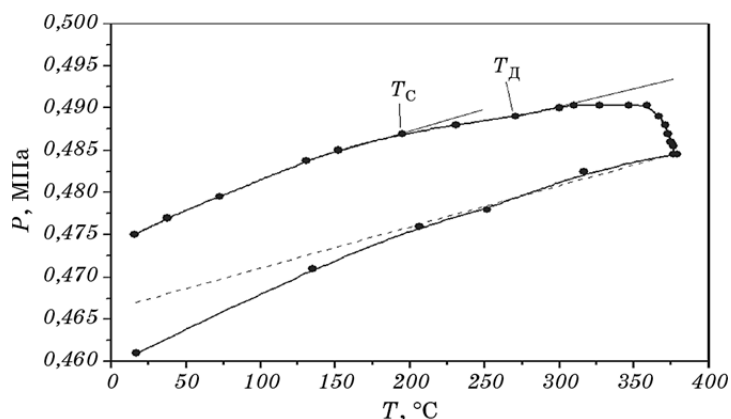


Рис. 5. Изменение давления водорода с температурой во время гидрирования сплава Ti-20% V.

ческой решётки которых уменьшаются с увеличением содержания ванадия по линейному закону, что хорошо согласуется с литературными данными [15].

Контрольные взвешивания, выполненные сразу после снятия давления, а также в течение последующих 12-ти месяцев, показали высокую стабильность этих гидридов, так как потери водорода со временем были незначительными. Об этом свидетельствуют и результаты химического анализа (табл. 3), а также рентгеновского фазового анализа — параметры кристаллических решёток продуктов гидрирования в пределах погрешности измерения со временем остались неизменными.

Аналогичные исследования выполнялись на сплавах, прошедших предварительный отжиг при температуре $(930 \pm 15)^\circ\text{C}$ на протяжении 100 часов. Отожжённые сплавы имеют ту же сорбционную ёмкость, что и литые, характер процессов их гидрирования идентичен, однако происходит незначительное увеличение средней скоро-

ТАБЛИЦА 2. Результаты рентгенофазового анализа продуктов гидрирования сплавов системы Ti-V.

Состав сплава	Содержание водорода ($\pm 0,02\%$)	H/Me	Структура	Фазовый состав	Параметр решётки, нм ($\pm 0,0005$)
Ti	2,41	1,17	ГЦК	$\delta\text{-TiH}_{1,17}$	$a = 0,4459$
Ti + 2% V	4,38	2,18	ГЦК	$\delta\text{-Ti}_{0,98}\text{V}_{0,02}\text{H}_{2,18}$	$a = 0,4454$
Ti + 10% V	3,90	1,95	ГЦК	$\delta\text{-Ti}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{H}_{1,95}$	$a = 0,4451$
Ti + 20% V	3,86	1,93	ГЦК	$\delta\text{-Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{H}_{1,93}$	$a = 0,4436$

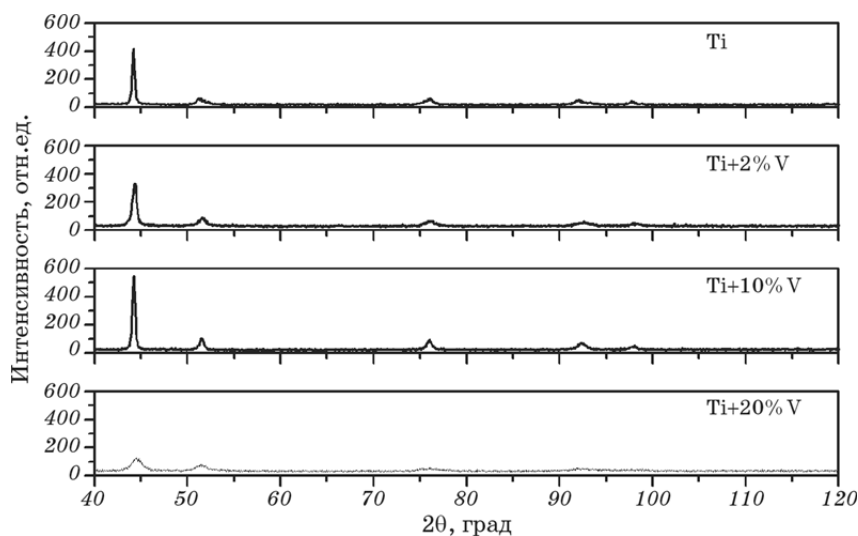


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов гидрирования сплавов системы Ti–V.

сти наводороживания для сплава, содержащего 20% ванадия.

Для сплава Ti–2% V, имевшего наибольшую сорбционную ёмкость при комнатной температуре, был выполнен цикл исследований сорбция–десорбция–сорбция. Процесс гидрирования выполняли по вышеуказанной схеме. По завершении насыщения образца водородом все вспомогательные объёмы были отсечены, а реактор и манометр были вакуумированы до давления 0,0002 МПа. При данном давлении и комнатной температуре выделение водорода из сплава не наблюдалось. Дегидрирование началось во время нагрева со скоростью 0,125°C/с при температуре $\cong 80^\circ\text{C}$ и прекратилось при достижении температуры 300°C и концентрации водорода в образце $C_{\text{H}} = 3,78\%$ ($\text{H}/\text{Me} = 1,86$) (рис. 7, а). Согласно литературным данным, в этом концентрационном интервале происходит разложение δ -гидрида. Процесс десорбции возобновляется при достижении в реакторе температуры $\cong 360^\circ\text{C}$.

ТАБЛИЦА 3. Содержание водорода в сплавах титана с ванадием (химический анализ выполнен через 6 месяцев с момента получения гидрида).

Состав сплава	$C_{\text{H}}, \%$		
	Расчёт по давлению, $T_{\text{ком.}}$ и $P_{\text{гидр.}}$	По взвешиванию, $T_{\text{ком.}}$ и $P_{\text{атм.}}$	По хим. анализу
Ti + 2% V	4,54	4,38	4,49
Ti + 20% V	3,88	3,86	3,87

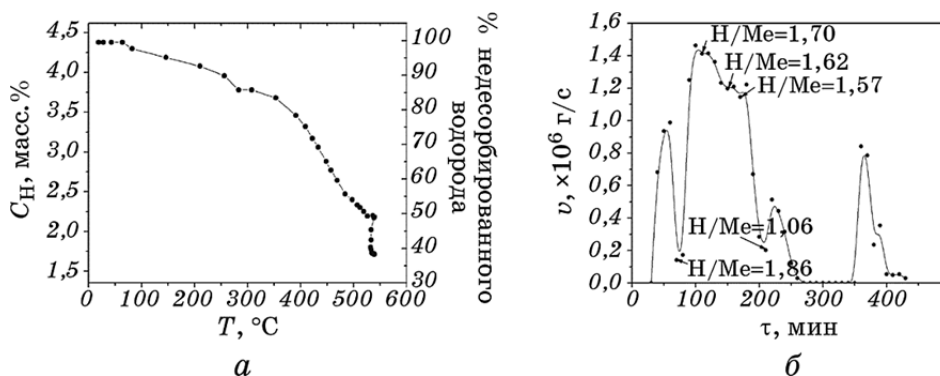


Рис. 7. Изменение остаточной концентрации водорода (а) и скорости дегидрирования (б) в процессе десорбции сплава Ti-2% V в вакууме.

Характер изменения скорости выделения водорода из сплава Ti-2% V со временем (рис. 7, б) подтверждает, что процесс дегидрирования, как и процесс гидрирования, является интегральным процессом, который состоит из целого ряда элементарных актов, развивающихся как в глубине объема, так и на поверхности. В глубине объема основной составляющей является диффузия водорода к поверхности, сопровождаемая фазовыми превращениями, т.е. состав гидрида достигает значения, которое соответствует фазе с меньшим содержанием водорода, вследствие чего имеет место фазовый переход. В этот момент происходит высвобождение значительного количества водорода, что приводит к скачкообразному росту скорости десорбции [16, 17]. Исходя из зависимости $v(\tau)$, можем предположить, что в процессе дегидрирования сплава Ti-2% V протекают превращения: при $H/Me = 1,70$ $\epsilon \rightarrow \delta$; при $H/Me = 1,62$ $\delta \rightarrow (\delta + \beta)$; ниже $H/Me = 1,57$ появляется $(\alpha + \delta + \beta)$ -область, а при $H/Me = 1,06$ происходит полный распад δ -фазы.

При достижении давления водорода над гидридом значения 0,064 МПа процесс десорбции прекратился. Факторами, контролирующими дегидрирование на поверхности, являются атомизация и рекомбинация водорода, а также преодоление действия поверхностного поля при отрыве водорода от поверхности. Поэтому скорость процесса напрямую зависит от изменения давления над поверхностью десорбирующего гидрида [18]. Снижение давления в реакторе до 0,0002 МПа позволило увеличить количество выделившегося водорода ещё на 10%. После охлаждения до комнатной температуры содержание водорода в образце составило 1,71% ($H/Me = 0,54$). Последний пик на зависимости $v(\tau)$ (рис. 7, б) соответствует перепаду давления над поверхностью десорбирующего гидрида вследствие выполнения вакуумирования реакторной системы.

После выполнения второго цикла гидрирования при тех же условиях, концентрация водорода при комнатной температуре составляла 4,08% (Н/Ме = 2,02), после восьмого цикла — 3,85% (Н/Ме = 1,89). Уменьшение сорбционной ёмкости с каждым последующим циклом происходит за счёт окисления активированной поверхности порошка во время его извлечения из реакторного устройства для контрольного взвешивания.

4. ВЫВОДЫ

1. В системе Ti–V в интервале концентраций ванадия 0,25–5% существует возможность получения гидридов с повышенной сорбционной ёмкостью (Н/Ме = 2,18) за один цикл нагрев–охлаждение при давлении водорода $\cong 0,5$ МПа. В указанных пределах легирования существенно улучшаются кинетические характеристики процесса гидрирования: снижается температура начала интенсивного поглощения, сокращается время насыщения до максимального состава, повышается средняя скорость гидрирования.

2. Высокая плотность водорода в единице объёма гидридов (Ti–(0,25–5)% V) $H_{x \geq 2}$ ($\cong 1,1 \cdot 10^{23}$ — при комнатной температуре по сравнению с водой — $6,7 \cdot 10^{22}$ ат./см³ [1]) и стабильность полученного продукта гидрирования при высоких температурах делают эти сплавы перспективными для использования в качестве эффективных замедлителей быстрых нейтронов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Левин, *Ядерная физика и ядерные реакторы* (Москва: Атомиздат: 1979).
2. *Гидриды металлов* (Ред. В. Мюллер, Д. Блэкледж, Дж. Либовиц) (Москва: Атомиздат: 1973), с. 62 (пер. с англ.).
3. В. В. Скороход, И. А. Морозов, Р. О. Морозова, О. В. Кондрашов, В. М. Шевель, П. О. Вознюк, О. В. Куприянов, М. И. Власенко, М. М. Коротенко, В. В. Стобун, С. Л. Литвиненко, *Нейтронно-захисний гідрід титану*, Патент України № 56381 (МПК C01B 6/00 2011.01).
4. R. J. Wasilewski and G. L. Kehl, *Metallurgia*, **50**, No. 11: 225 (1954).
5. S. Ono, K. Nomura, and Y. Ikeda, *J. Less-Common Met.*, **72**, No. 2: 159 (1982).
6. E. Schurmann, T. Kootz, H. Preisendanz, P. Schuler, and G. Kauder, *Z. Metallkd.*, **65**, Nos. 3–5: 167 (1974).
7. R. C. Bowman, Jr. and W.-K. Rhim, *Phys. Rev. B*, **24**, No. 4: 2232 (1981).
8. В. И. Михеев, А. А. Чертков, З. К. Стерлядкина, *Строение, свойства и применение металлоидов* (Москва: Наука: 1974), с. 177.
9. T. Hagi, Y. Sato, M. Yasuda, and K. Tanaka, *Trans. Jap. Inst. Metals*, **28**, No. 3: 198 (1987).
10. H. Nagel and R. S. Perkins, *Z. Metallkd.*, **66**: 362 (1975).
11. A. Switendick, *J. Less-Common Met.*, **49**: 283 (1976).

12. E. Debowska and B. Rozenfeld, *Z. Phys. Chem.*, **145**, Nos. 1–2: 71 (1985).
13. K. Nakamura and Y. Fukai, *J. Alloys Compd.*, **231**, Iss. 1–2: 46 (1995).
14. Д. Б. Чернов, А. Я. Ширяев, *Изв. АН СССР. Металлы*, № 5: 212 (1975).
15. H. Asano and M. Hirabayashi, *phys. status solidi (a)*, **16**: 67 (1973).
16. H. Kusamichi, Y. Yaki, T. Yukawa, and T. Noda, *J. Jap. Inst. Metals*, **20**, No. 1: 39 (1956).
17. В. А. Ливанов, А. А. Буханова, Б. А. Колачёв, *Водород в титане* (Москва: ГНТИ чёрной и цветной металлургии: 1962).
18. T. R. P. Gibb, J. J. McSharry, and R. W. Bragdon, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**: 1751 (1951).

REFERENCES

1. V. E. Levin, *Yadernaya Fizika i Yadernye Reaktory (Nuclear Physics and Nuclear Reactors)* (Moscow: Atomizdat: 1979) (in Russian).
2. *Gidridy Metallov (Metal Hydrides)* (Eds. W. M. Mueller, J. P. Blackledge, and G. G. Libowitz) (Moscow: Atomizdat: 1973), p. 62 (Russian translation).
3. V. V. Skorokhod, I. A. Morozov, R. O. Morozova, O. V. Kondrashov, V. M. Shevel', P. O. Voznyuk, O. V. Kupriyanov, M. I. Vlasenko, M. M. Korotenko, V. V. Stovbun, and S. L. Lytvynenko, *Neytronno-Zakhysnyy Hidryd Tytanu (Neutron-Protective Titanium Hydride)*, Patent of Ukraine No. 56381 (MRK C01B 6/00 2011.01) (in Ukrainian).
4. R. J. Wasilewski and G. L. Kehl, *Metallurgia*, **50**, No. 11: 225 (1954).
5. S. Ono, K. Nomura, and Y. Ikeda, *J. Less-Common Met.*, **72**, No. 2: 159 (1982).
6. E. Schurmann, T. Kootz, H. Preisendanz, P. Schuler, and G. Kauder, *Z. Metallkd.*, **65**, Nos. 3–5: 167 (1974).
7. R. C. Bowman, Jr. and W.-K. Rhim, *Phys. Rev. B*, **24**, No. 4: 2232 (1981).
8. V. I. Mikheev, A. A. Chertkov, and Z. K. Sterlyadkina, *Stroenie, Svoystva i Primenenie Metalloidov (Structure, Properties and Applications of Metalloids)* (Moscow: Nauka: 1974), p. 177 (in Russian).
9. T. Hagi, Y. Sato, M. Yasuda, and K. Tanaka, *Trans. Jap. Inst. Metals*, **28**, No. 3: 198 (1987).
10. H. Nagel and R. S. Perkins, *Z. Metallkd.*, **66**: 362 (1975).
11. A. Switendick, *J. Less-Common Met.*, **49**: 283 (1976).
12. E. Debowska and B. Rozenfeld, *Z. Phys. Chem.*, **145**, Nos. 1–2: 71 (1985).
13. K. Nakamura and Y. Fukai, *J. Alloys Compd.*, **231**, Iss. 1–2: 46 (1995).
14. D. B. Chernov and A. Ya. Shiryaev, *Izvestiya AN SSSR. Metally*, No. 5: 212 (1975) (in Russian).
15. H. Asano and M. Hirabayashi, *phys. status solidi (a)*, **16**: 67 (1973).
16. H. Kusamichi, Y. Yaki, T. Yukawa, and T. Noda, *J. Jap. Inst. Metals*, **20**, No. 1: 39 (1956).
17. В. А. Ливанов, А. А. Буханова, и В. А. Колачев, *Vodorod v Titane (Hydrogen in Titanium)* (Moscow: GNTI Chernoy i Tsvetnoy Metallurgii: 1962) (in Russian).
18. T. R. P. Gibb, J. J. McSharry, and R. W. Bragdon, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**: 1751 (1951).