

В.О. ЛІТВИНОВ,¹ І.І. ОКСЕНЮК,¹ Д.І. ШЕВЧЕНКО,¹ В.Т. КОППЕ,¹
В.В. БОБКОВ,¹ В.М. ЧОРНОУС²

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
(Просп. Курчатова, 31, Харків 61108; e-mail: plip@meta.ua)

² Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
(Вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ)

ВІМС ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ ГІДРИДОУТВОРЮЮЧОГО СПЛАВУ TiFe

УДК 537.534.8: 621.528.5

Методом вторинної іонної мас-спектрометрії проведено дослідження поверхні зразків сплаву-накопичувача водню TiFe. Показано, що навіть після відпалу в вакуумі і очищення іонним пучком значна частина поверхні зразків покрита об'ємним шаром оксидів, гідридів, гідрооксидів і карбідів. Наявність такого шару необхідно враховувати при розгляді питань, пов'язаних з кінетичними параметрами процесів гідридоутворення.

Ключові слова: сплав-накопичувач водню, TiFe, гідридоутворення, поверхня, вторинна іонна мас-спектрометрія.

1. Вступ

Здатність ряду металів і сплавів оборотно поглинати значні кількості водню сприяла виникненню цілого ряду технічних рішень щодо практичного використання даного явища. Підставою для цього є унікальне поєднання властивостей систем метал/водень: можливість досягнення екстремально високої об'ємної щільності атомів водню в ґратці металу до 0,09–0,1 г/см³, широкий діапазон робочих температур і тисків, селективність процесу поглинання водню та цілий ряд інших особливостей. Завдяки значним зусиллям дослідників синтезована велика кількість сплавів - накопичувачів водню (СНВ) для застосування в різних сферах техніки та енергетики [1–3]. Основними характеристиками СНВ, крім теплоти гідридоутворення та поглинаючої здатності, що визначають ефективність їхнього практичного використання, є швидкість процесів гідрування та дегідрування, ступінь гістерезису, стійкість до впливу домішок, що містяться у водні.

Численні експериментальні дослідження сплавів – накопичувачів водню з метою оптимізації їх властивостей, проведені раніше, в основному пов'язані з модифікацією їхнього компонентного складу. Разом з цим, ряд аспектів, зокрема, роль поверхні матеріалів, вивчені в значно меншому обсязі. Поверхня відіграє визначальну роль у процесах взаємодії твердого тіла з газовою фазою і впливає на весь комплекс проблем, пов'язаних з характеристиками матеріалу – накопичувача водню. Досить важливим при вивченні сорбційно-десорбційних процесів водню є знання хімічного складу зовнішніх моношарів поверхні. Поверхня будь-якого металевого матеріалу, залежно від експериментальних умов, завжди покрита більшою або меншою кількістю хімічних сполук [4]. Вони в значній мірі визначають параметри взаємодії з газовою фазою. Чиста поверхня може бути отримана тільки в результаті спеціальних прийомів, які часто важко реалізувати. При дослідженні складу хімічних сполук на поверхні матеріалів добре себе зарекомендував метод вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС). Разом з високою чутливістю ВІМС має унікальну здатність детектувати

© В.О. ЛІТВИНОВ, І.І. ОКСЕНЮК, Д.І. ШЕВЧЕНКО,
В.Т. КОППЕ, В.В. БОБКОВ, В.М. ЧОРНОУС, 2017

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2017. Т. 62, № 3

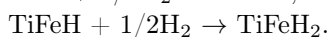
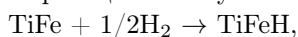
водень. Цей метод дозволяє визначати наявність водню та воденьвмісних хімічних сполук на поверхні та в приповерхневому шарі, а також виявляти зміну складу таких сполук залежно від експериментальних умов [5].

Дана робота присвячена саме цій проблемі: дослідженню хімічної індивідуальності поверхні гідридоутворюючого інтерметалевого сплаву TiFe в різних експериментальних умовах.

Бінарний сплав TiFe разом з рядом інтерметалевих сполук, сплавів і композитів має унікальну здатність оборотно абсорбувати значну кількість водню з газової фази. Цей сплав становить практичний інтерес як матеріал для створення металогібридних акумуляторів, призначених для зберігання, транспортування і компримування водню. Воднеємність сплаву TiFe досягає 1,86 ваг.%, при $H/M = 0,975$ (кількість атомів водню на формульну одиницю), оборотна ємність 1,5 ваг.%. Сплав TiFe має об'ємно-центровану кубічну (ОЦК) структуру, ізотерма абсорбції має два добре помітних плато, що свідчить про існування двох гідридних фаз [6–8]. Маючи помірні воденьсорбційні характеристики, сплав TiFe має досить привабливі якості: низьку ціну й доступність сировини. Це ставить сплав TiFe в ряд перспективних матеріалів для потреб водневих технологій, що використовуються при виробництві, зберіганні, транспортуванні та компримуванні водню.

Сплави на основі TiFe утворюють гідриди з тиском дисоціації, близьким до атмосферного при температурах, трохи вищих за кімнатну [6–8]. Основними недоліками СНВ типу TiFe є необхідність їх активації, висока чутливість до газових домішок в молекулярному водні, значний гістерезис процесів абсорбція–десорбція [9].

Для полегшення активації сплаву TiFe у нього вводять надлишок титану. Сплав TiFe гідрується за реакціями типу



Усі сплави, що базуються на системі TiFe та використовуються на практиці, часто легують Mn, Cr, Co, Ni, V.

2. Методика досліджень

Монолітні зразки сплаву $\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{50}$ опромінювалися пучком іонів Ar^+ з енергією 8 кеВ при ана-

лізі позитивних і 16 кеВ при аналізі негативних вторинних іонів. Залишковий вакуум у камері мішені становив $4 \cdot 10^{-4}$ Па при вимірюванні мас-спектрів та $1 \cdot 10^{-6}$ Па при дослідженні залежностей інтенсивностей вторинних іонів від парціального тиску водню та температури мішені. Щільність струму первинного пучка становила від 1,5 до 10 мкА·см⁻². Це відповідає динамічному режиму ВІМС [10].

Експериментальну установку обладнано енергетичним фільтром, що дозволяє вимірювати інтенсивності емісії тільки низькоенергетичних вторинних іонів, які найбільшою мірою характеризують наявність і склад хімічних сполук на досліджуваній поверхні [11]. Інтенсивності емісій вторинних іонів вимірювалися в динамічному діапазоні не менше 6 порядків. Перед вимірами зразки відпалювали в залишковому вакуумі при температурі ~1000 К з метою часткового очищення поверхні від хімічних сполук, які в процесі відпалу десорбуються або розчиняються в об'ємі матеріалу. У процесі відпалу за відсутності первинного пучка спостерігалася емісія позитивних термоіонів лужних металів Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , а при температурах, вищих за 650 К емісія термоіонів Ti^+ , Fe^+ , а також TiO^+ , TiO_2^+ , TiO_3^+ , Ti_2O^+ . Це є прямим підтвердженням очищення поверхні в результаті розкладання і десорбції хімічних сполук (оксидів, гідрооксидів). Після відпалу проводилося очищення поверхні пучком первинних іонів до повної стабілізації складу мас-спектра та інтенсивності емісій вторинних іонів. Контроль складу газової фази і вимір парціальних тисків водню проводилися за допомогою газового мас-спектрометра MX 7304 після проведення необхідних калібрувань.

3. Експериментальні результати та їх обговорення

Аналіз результатів показує, що мас-спектри позитивних і негативних вторинних іонів містять велику кількість емісій, пов'язаних з матрицею: атомарні та кластерні іони Ti і Fe, інтерметалеві іони титана і заліза. Є також велика кількість емісій, які відповідають з'єднанням атомів матриці з воднем, киснем і вуглецем. На рис. 1 і 2 наведено приклади мас-спектрів позитивних і негативних іонів, розшилених з поверхні сплаву.

При обговоренні складу мас-спектрів необхідно відзначити таке. Оскільки розшилені іони є фра-

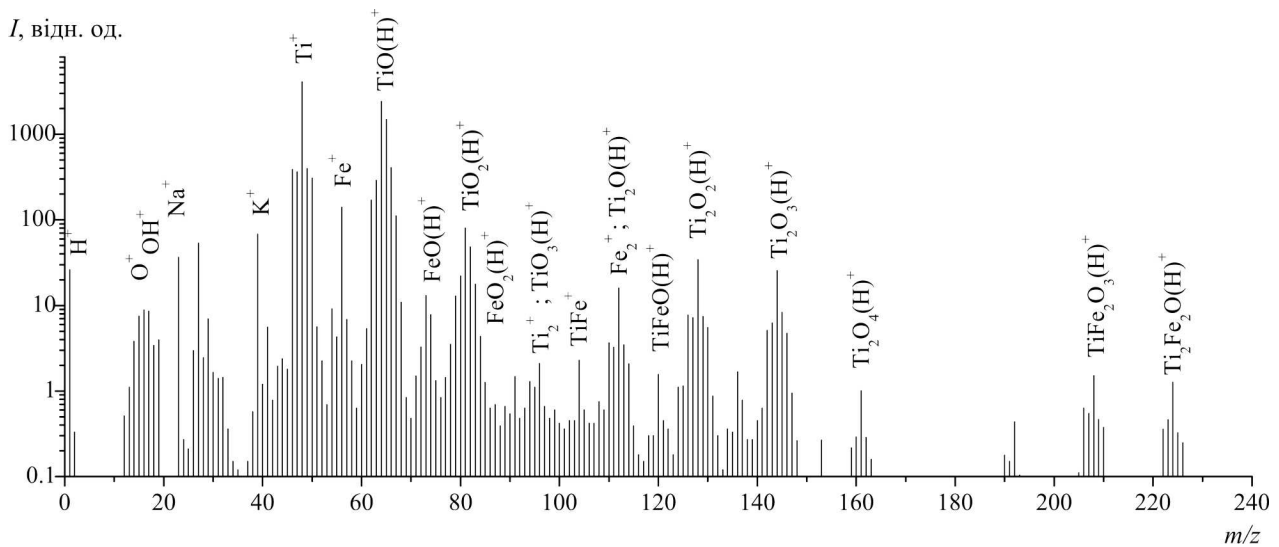


Рис. 1. Оглядовий мас-спектр позитивних вторинних іонів, розпилених з поверхні зразка сплаву TiFe при кімнатній температурі, у залишковому вакуумі при щільності струму первинного пучка 1,5 мкА/см²

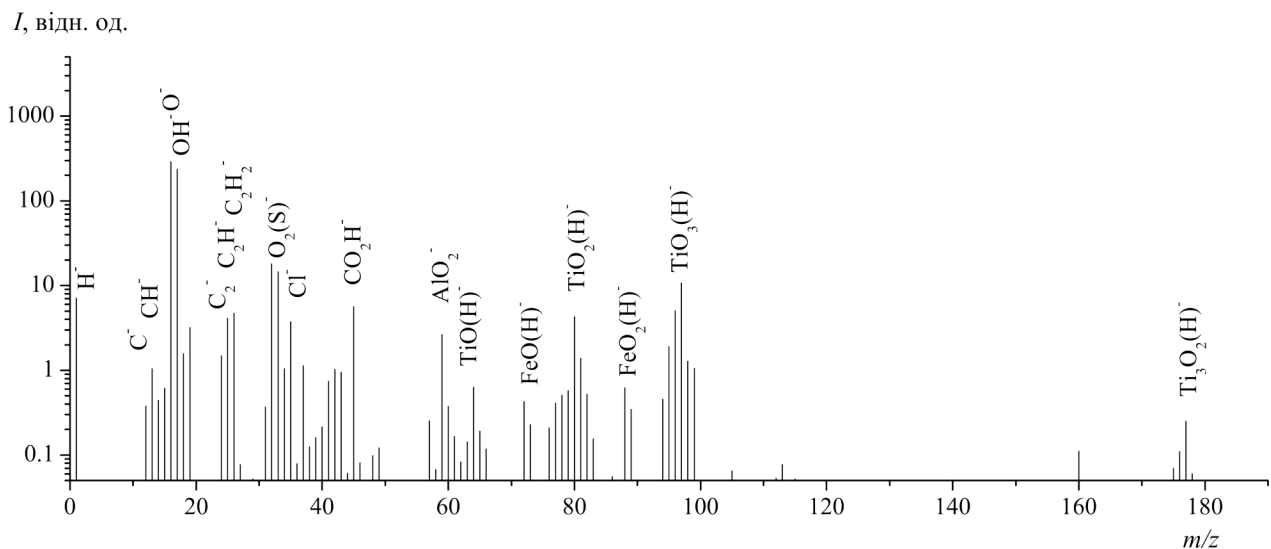


Рис. 2. Оглядовий мас-спектр негативних вторинних іонів, розпилених з поверхні зразка сплаву TiFe при кімнатній температурі, у залишковому вакуумі при щільності струму первинного пучка 1,5 мкА/см²

гментами поверхневих і приповерхневих моношарів твердого тіла, вони характеризують склад і кількість хімічних сполук на поверхні і в приповерхневому шарі.

Разом з тим, емісія атомарних і навіть двоатомних вторинних іонів, як правило, не є досить інформативною, оскільки такі іони можуть бути фрагментами зовсім різних хімічних сполук на поверхні. В той самий час емісія складних іонів, що

містять декілька атомів, більшою мірою характеризує “батьківську структуру”, тобто атомарний комплекс, з якого вибиваються його іонізовані фрагменти [12, 13]. Інформація про склад і стан поверхні, що отримана на основі аналізу таких емісій, є достовірнішою. З цієї точки зору, найцікавішими є емісії іонів $\text{FeO}_3(\text{H})^+$, $\text{Fe}_2\text{O}(\text{H})^+$, $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{H})^+$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H})^+$, $\text{TiO}_3(\text{H})^+$, $\text{Ti}_2\text{O}(\text{H})^+$, $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{H})^+$, $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H})^+$, $\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{H})^+$, $\text{Ti}_3\text{O}(\text{H})^+$,

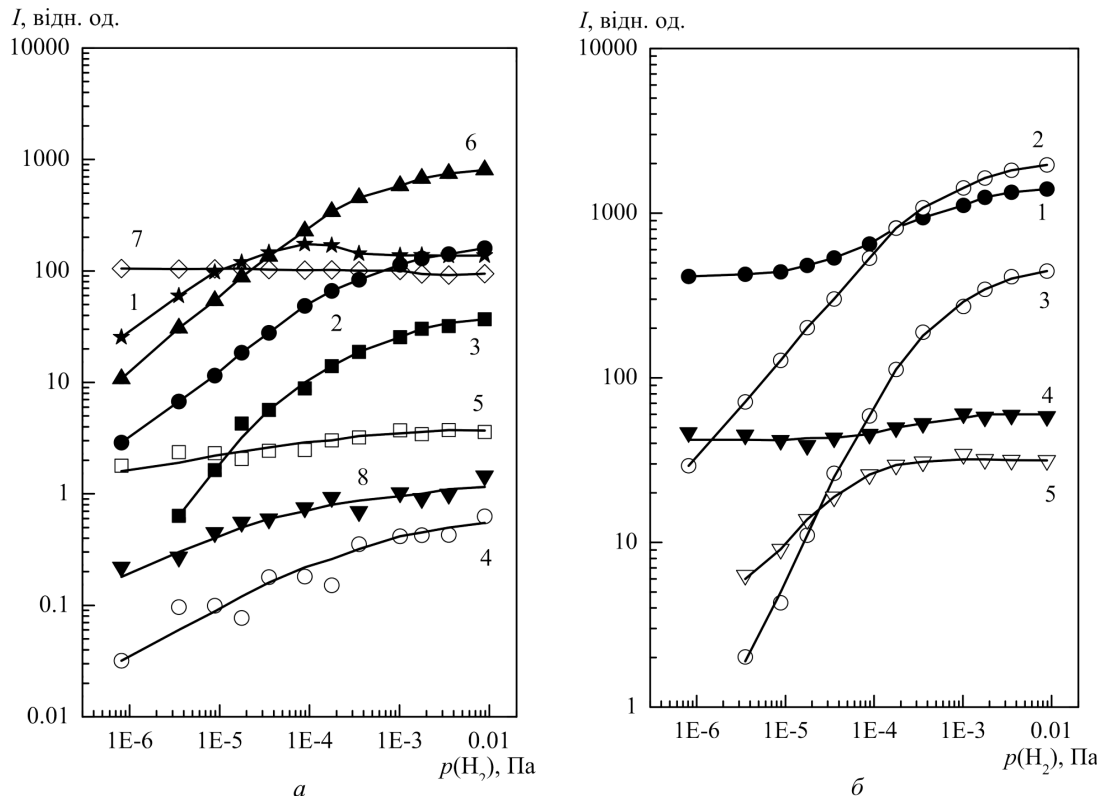


Рис. 3. Залежність інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів, розпилюваних з поверхні сплаву TiFe від парціального тиску водню в камері мішені при температурі $T = 293$ К і щільності струму первинного пучка $6,0 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$: а – 1 – H^+ ; 2 – $^{50}\text{TiH}^+$; 3 – $^{56}\text{FeH}^+$; 4 – $^{50}\text{TiOH}^+$; 5 – $^{56}\text{FeOH}^+$; 6 – TiFeH^+ ($m = 105$ а.о.м.); 7 – $^{48}\text{TiO}^+$; 8 – CH^+ ; б – 1 – $^{48}\text{Ti}_2^+$; 2 – $^{48}\text{Ti}_2\text{H}^+$; 3 – $^{48}\text{Ti}_2\text{H}_2^+$; 4 – $^{48}\text{Ti}_2\text{C}^+$; 5 – $^{48}\text{Ti}_2\text{CH}^+$

$\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{H})^+$, $\text{Ti}_3\text{O}_3(\text{H})^+$, $\text{TiFeO}_3(\text{H})^+$, $\text{TiFe}_2\text{O}_2(\text{H})^+$, $\text{TiFe}_2\text{O}_3(\text{H})^+$ та інші, які присутні в наведеному мас-спектрі. Наявність таких емісій в спектрі дає підстави вважати, що поверхня досліджуваних зразків сплаву у вказаних експериментальних умовах вкрита хімічними сполуками, до складу яких входять оксиди, гідриди, гідроксиди і карбіди. При цьому хімічну структуру з киснем, воднем і вуглецем утворюють обидва компоненти сплаву: титан і залізо. Крім того, частина таких сполук має тривимірну структуру, оскільки малоймовірно, щоб вторинний іон, що містить більше п'яти атомів, наприклад, $\text{TiFe}_2\text{O}_3(\text{H})^+$, був фрагментом двовимірної структури моношарового покриття.

Наявність таких хімічних сполук зумовлена, головним чином, взаємодією з компонентами газової фази. Підтвердженням цьому є те, що при поліпшенні вакуумних умов до залишкового тиску

$1 \cdot 10^{-6}$ Па було зареєстровано значне зниження інтенсивності емісії іонів, які містять в своєму складі кисень і групу OH. Одночасно спостерігалось збільшення інтенсивності емісій кластерних іонів TiFe^+ , TiFe_2^+ , Ti_2Fe^+ , Ti_2Fe_2^+ . Це свідчить про очищення поверхні сплаву від оксидів та гідроксидів. Певний внесок до складу поверхневих сполук дають і об'ємні домішки. В цілому така ситуація характерна для складних металевих об'єктів за схожих експериментальних умов [5, 14, 15].

Оскільки в представленій роботі сплав TiFe розглядається з точки зору воденсорбційних властивостей, то в першу чергу були виміряні залежності струмів вторинних іонів від парціального тиску водню в камері мішені. На рис. 3 наведені приклади таких залежностей для ряду емісій.

Необхідно відзначити, що для зразка TiFe значна частина емісій багатоатомних вторинних іо-

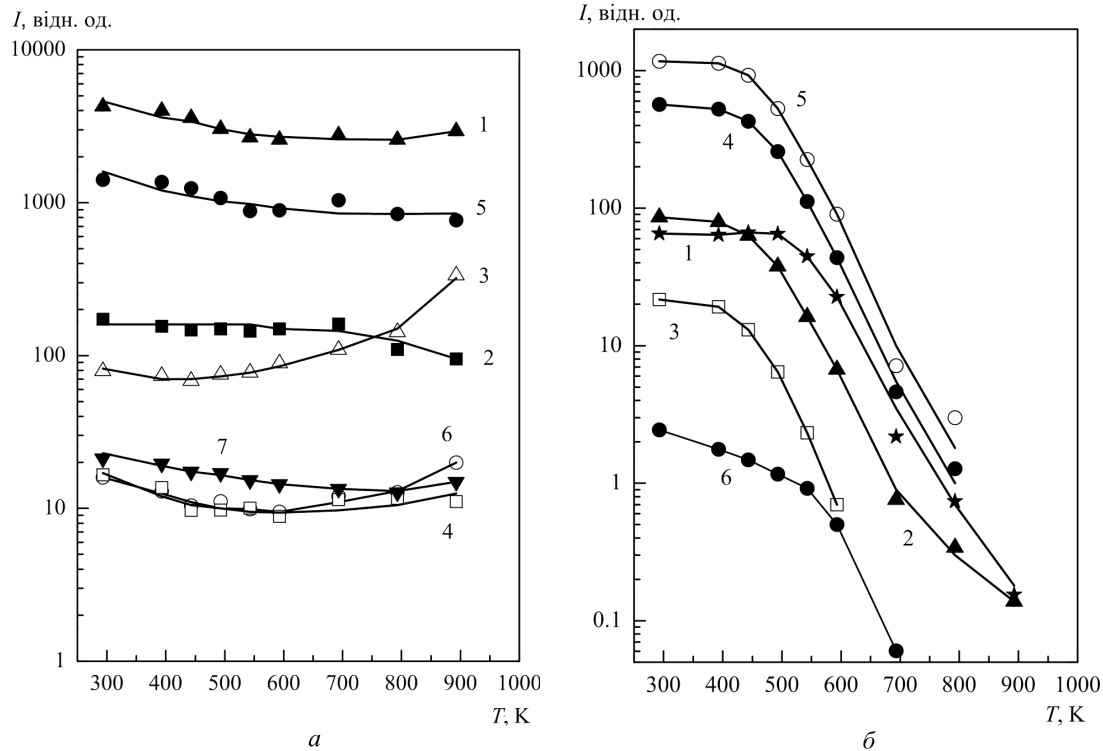


Рис. 4. Температурні залежності інтенсивності емісії позитивних вторинних іонів, розпилені з поверхні сплаву TiFe при парціальному тиску водню $P_{\text{H}_2} = 3,5 \cdot 10^{-4}$ Па і щільності струму первинного пучка $6,0 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$: а – 1 – $^{48}\text{Ti}^+$; 2 – $^{56}\text{Fe}^+$; 3 – $^{48}\text{TiO}^+$; 4 – $^{56}\text{FeO}^+$; 5 – TiFe^+ ($m = 104$ а.о.м.); 6 – TiFeO^+ ($m = 120$ а.о.м.); 7 – $^{48}\text{TiC}^+$; б – 1 – H^+ ; 2 – $^{48}\text{TiH}^+$; 3 – $^{56}\text{FeH}^+$; 4 – TiFeH^+ ($m = 105$ а.о.м.); 5 – $^{48}\text{Ti}_2\text{H}^+$; 6 – CH^+

нів, що найбільшою мірою характеризують склад хімічних сполук на поверхні, перекриваються по масах. Розділення їх за звичайною процедурою з урахуванням природної поширеності ізотопів може вносити неприйнятно високу помилку. З урахуванням цього, на рис. 3 наведені залежності для вторинних іонів, ідентифікація яких не становить складності. Оскільки такі іони є фрагментами «батьківської» поверхневої структури, то їх залежності від парціального тиску водню дають загальне уявлення про трансформацію хімічних сполук на поверхні.

Аналіз виміряних залежностей показує, що підвищення парціального тиску водню в камері мішені від $8 \cdot 10^{-7}$ Па до $9 \cdot 10^{-3}$ Па призводить до збільшення інтенсивності емісії з тенденцією виходу на плато для більшості вторинних іонів. Практично незмінними залишаються тільки залежності для іонів оксидів і карбідів. Найбільш значне зростання спостерігається для іонів гідри-

дів. Так, інтенсивність емісій іонів гідридів окремих компонентів сплаву, а також комплексних іонів типу $\text{Ti}_n\text{Fe}_m\text{H}_k^+$ і складніших збільшується на півтора–два порядки. Емісія іонів гідроксидів зростає у меншій мірі. Це дає підстави вважати, що у вказаному діапазоні збільшення парціального тиску водню при кімнатній температурі на поверхні утворюється об'ємний шар хімічних сполук з гідридів і гідроксидів компонентів сплаву. Відсутність на приведених залежностях особливостей у вигляді стрибків або різких зламів свідчить про те, що утворення збагачених воднем з'єднань при збільшенні потоку водню на поверхню відбувається рівномірно.

Для визначення впливу температури зростає на процеси взаємодії з воднем, а також, щоб простежити зміни складу поверхні при нагріві, були виміряні температурні залежності інтенсивностей емісій різних вторинних іонів в температурному діапазоні від кімнатної до 900 К. Щоб наочно про-

стежити поведінку залежностей для іонів гідридів, виміри проводилися при парціальному тиску водню $P_{H_2} = 3,5 \cdot 10^{-4}$ Па. На рис. 4 наведені такі температурні залежності для ряду емісій.

Аналіз вимірних температурних залежностей показує, що при збільшенні температури від кімнатної до ~ 900 К інтенсивності емісії іонів гідридів компонентів сплаву зменшуються на два – три порядки. Інтенсивність емісій іонів карбідів залишається практично постійною. Для іонів оксидів TiO^+ і $TiFeO^+$ спостерігається деяке зростання інтенсивності при підвищенні температури від 600 К і вище.

Таким чином, із зростанням температури відбувається як зменшення кількості водневмісних хімічних сполук (гідридів компонентів сплаву) на поверхні, так і зміна їх якісного складу. Зумовлено це як зменшенням сорбції водню з газової фази внаслідок зменшення коефіцієнта прилипання із зростанням температури, так і температурною стійкістю гідридів, а також інтенсифікацією процесу десорбції з поверхні. Вимірні температурні залежності іонів оксидів компонентів сплаву дають додаткове свідчення того, що значна частина поверхні сплаву вкрита об'ємним шаром оксидів.

Згідно з існуючим уявленням [7, 16], процес утворення гідридів металів в атмосфері водню включає декілька стадій. До поверхневих стадій відносяться фізична адсорбція і дисоціація (атомізація) адсорбованих молекул H_2 . До дифузійних стадій відноситься об'ємна дифузія і дифузія по межах зерен атомів водню в матеріал з утворенням твердого розчину проникнення (α -фаза), а потім гідриду металу (β -фаза). Утворення гідридної фази полягає в зародженні зерен, їх зростанні і твердофазних перетвореннях. Гідрид металу характеризується істотно більш високим вмістом атомів водню та їх впорядкованим розташуванням у кристалічній ґратці.

Проведені дослідження показують, що такий опис є дещо спрощеним. Аналіз вимірних мас-спектрів вторинних іонів, а також залежностей від температури і парціального тиску водню, дозволяє стверджувати, що, навіть після відпалу у вакуумі і після тривалого очищення первинним пучком, значна частина поверхні зразків покрита об'ємним шаром хімічних сполук з гідридів, оксидів, карбідів та гідрооксидів. Таким чином, є підстави вважати, що молекули водню адсорбуються не

на чистій поверхні матеріалу з подальшою дифузіїєю в об'єм, а на поверхні, вкритій хімічними сполуками. Проникнення водню через такий шар зумовлене цілим комплексом елементарних фізико-хімічних процесів. Основною складовою цих процесів є дифузія.

У зв'язку з тим, що водень дифундує в матеріал в атомарному стані, є важливими енергетичні характеристики поверхні, зумовлені її хімічним складом і динамікою зміни цього складу залежно від зовнішніх умов. При цьому швидкість дисоціації молекул водню на атоми і подальша їх дифузія істотно відрізнятиметься у разі поверхні, вкритої хімічними сполуками, і у разі чистої поверхні. Необхідно мати на увазі, що для реально використовуваних матеріалів у реальних експериментальних умовах отримання чистої поверхні є важкодосяжним завданням. Виходячи з цього, при обговоренні питань утворення гідридів металів необхідно розглядати процеси сорбції водню не лише на чистій поверхні сплавів, а і на поверхні, вкритій оксидами, гідридами, гідрооксидами, карбідами, а також процеси дифузії через такі покриття.

Для визначення ролі в процесі гідридоутворення кожного з компонентів сплаву аналогічні температурні залежності і залежності від парціального тиску водню були виміряні для зразків чистого титану і чистого заліза. Виміри показали, що залежності для ряду характерних вторинних іонів, розпилених з поверхні індивідуальних металів, не мають принципових відмінностей від відповідних залежностей для іонів, розпилених з поверхні сплаву. Це дозволяє зробити висновок про те, що об'єднання атомів титану і заліза в єдину кристалічну ґратку, істотним чином модифікуючи об'ємні властивості по відношенню до накопичення водню, не привносить додаткових чинників, що впливають на склад хімічних сполук на поверхні.

4. Висновки

Проведені дослідження показали, що значна частина поверхні гідридоутворюючого сплаву TiFe, який використовується як матеріал - накопичувач водню, в звичайних умовах покрита об'ємним шаром хімічних сполук оксидів, гідридів, гідрооксидів і карбідів. Ця обставина ставить перед необхідністю при розгляді питань, пов'язаних з процесами утворення гідридів металів, враховувати цей

факт, оскільки стан поверхні істотним чином впливає на процеси дисоціації молекул водню при адсорбції, а процес дисоціативної хемосорбції є визначальним для дифузії і накопичення водню в об'ємі. Таким чином, залежність воденьсорбційних властивостей сплаву, зокрема, кінетичних параметрів гідридоутворення від процесів дисоціативної хемосорбції водню, допускає можливість модифікації цих властивостей шляхом спрямованої зміни стану або складу хімічних сполук на поверхні.

1. P. Dantzer. In *Hydrogen in Metals. III. Properties and Applications* (Springer, 1997).
2. В.М. Ажажа, М.А. Тихоновский, А.Г. Шепелев, Ю.П. Курило, Т.А. Пономаренко, Д.В. Виноградов. Материалы для хранения водорода: Анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках. *ВАНТ. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* № 1, 145 (2006).
3. А.Н. Перевезенцев, Б.М. Андреев, В.К. Капышев, Л.А. Ривкис, М.П. Малек, В.М. Быстрицкий, В.А. Столупин. Гидриды интерметаллических соединений и сплавов, их свойства и применение в атомной технике. *Физика элементарных частиц и атомного ядра* **19**, 1386 (1988).
4. В.Т. Черешин. *Ионный зонд* (Наукова думка, 1981).
5. V.A. Litvinov, V.T. Koppe, V.V. Bobkov. SIMS investigations of hydrogen interaction with a zirconium getter alloy surface. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* **76**, 553 (2012) [DOI: 10.3103/S1062873812050152].
6. J.J. Reilly, R.H. Wiswall. Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorg. Chem.* **13**, 218 (1974) [DOI: 10.1021/ic50131a042].
7. G. Sandrock. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *J. Alloys Compd.* **293–295**, 877 (1999) [DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00384-9].
8. Б.А. Колачев, Р.Е. Шалин, А.А. Ильин. *Сплавы-накопители водорода* (Металлургия, 1995).
9. D.G. Ivey, D.O. Northwood. Storing energy in metal hydrides: a review of the physical metallurgy. *J. Mater. Sci.* **18**, 321 (1983) [DOI: 10.1007/BF00560621].
10. A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer, H.W. Werner. *Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends* (Wiley, 1987) [ISBN: 978-0471010562].
11. В.А. Литвинов, А.Г. Коваль, Б.М. Физгеер. Об энергетических спектрах вторичных ионов, распыленных с поверхности некоторых металлов и их окислов. *Изв. АН СССР: Сер. Физ.* **55**, 2423 (1991).
12. Ya.M. Fogel'. Ion-ion emission – A new tool for mass-spectrometric investigations of processes on the surface and in the bulk of solids. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **9**, 109 (1972) [DOI: 10.1016/0020-7381(72)80037-8].
13. Я.М. Фогель. К вопросу о выборе величины плотности тока пучка первичных ионов при изучении методом ВИИЭ процессов на поверхности твердых тел. *ЖТФ* **46**, 1787 (1976).
14. J.C. Vickerman, A. Brown, N.M. Reed. *Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications* (Clarendon Press, 1989) [ISBN: 0-19-855625-X].
15. K. Hamer, W. Gerhard, C. Plog, R. Kaufmann. LAMMA- and SIMS/AES-measurements on Fe-Ti-alloys. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **308**, 287 (1981) [DOI: 10.1007/BF00479642].
16. З.А. Матыгина, Д.В. Щур. *Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах* (Наука и образование, 2002).

Одержано 16.06.16

V.A. Litvinov, I.I. Okseniuk, D.I. Shevchenko,
V.T. Koppe, V.V. Bobkov, V.M. Chornous

SIMS STUDY OF THE SURFACE OF TiFe HYDRIDE FORMING ALLOY

S u m m a r y

The surfaces of specimens of TiFe hydrogen storage alloy have been studied with the use of secondary ion mass spectrometry. Even after the annealing of a specimen in vacuum and its cleaning with an ion beam, a substantial part of its surface is shown to remain coated with a bulky layer composed of oxides, hydrides, hydroxides, and carbides. This layer has to be taken into account when considering problems dealing with the kinetic parameters of hydride formation.