

## **Диффузионно-термические фазовые превращения в гидриде титана, содержащем многобарьерную систему ловушек водорода**

**Р. Н. Ястребинский, Г. Г. Бондаренко, В. И. Павленко, А. А. Карнаухов**

Рассмотрены диффузионно-термические фазовые превращения в модифицированном гидриде титана, содержащем многобарьерную систему ловушек водорода. Модифицирование гидрида титана проведено методом послойного электрохимического осаждения металлического титана и меди из органических и неорганических растворов их солей. Создание на поверхности гидрида титана многослойного покрытия (Ti – Cu), полученного методом электрохимического осаждения, увеличивает термостабильность металлгидридной системы на 229,7 °С. Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного и электронно-зондового микроанализа показано постоянство фазового состава модифицированного гидрида титана в температурном интервале 100 – 700 °С. Наиболее существенные изменения в кристаллической решетке модифицированного гидрида титана происходят при температуре 500 °С за счет гидрирования модификационной титановой оболочки и блокировки микротрещин поверхности медным покрытием, изменяется период элементарной ячейки и объем кристалла гидридной фазы. Наибольшее концентрирование водорода в поверхностном слое (до 87,9 %) происходит в температурном интервале 300 – 500 °С, обеспечивающем максимальную плотность дефектов в кристаллической решетке. При 700 °С происходит снижение плотности дислокаций и уменьшение параметров ячейки кристалла, связанное с режимом отжига гидрида титана и термодиффузией водорода в объем материала. Осажденный на поверхности гидрида титана металлический титан является эффективной структурной ловушкой водорода, диффундирующего в поверхностные слои при термическом нагреве, а создание дополнительной защитной медной оболочки препятствует термической диффузии водорода в окружающую среду.

**Ключевые слова:** гидрид титана, модифицирование, термический нагрев, диффузия водорода, дифракционная характеристика, фазовый состав.

**DOI: 10.30791/1028-978X-2021-6-5-15**

### **Введение**

Одним из важных направлений применения металлгидридных систем является их использование в ядерной энергетике в качестве материалов замедлителя, отражателя и радиационной защиты высокотемпературных ядерных реакторов, в первую очередь реакторов на быстрых нейтронах. При рассмотрении вопросов радиационной защиты важным необходимым свойством металлгидридов является их достаточная прочность и стабильность при повышенных температурах, способность удерживать водород и технологическая возможность их изготовления. Соответствие гидрированных металлов указанным требованиям позволяет избавиться

от недостатков присущих большинству органических и неорганических водородсодержащих материалов, в частности полимеров, подверженных термическому старению и газовой выделению [1 – 4]. Кроме того, возможность использования гидридов металлов в качестве наполнителей композиционных материалов на различных связующих обуславливает их высокую технологичность при решении указанных задач.

Среди переходных металлов наилучшими абсорбентами водорода являются Ti, Zr и Hf, d-зона которых представлена двумя электронами, что определяет их высокие абсорбционные возможности [5]. В данном ряду гидрид титана обладает наибольшим содержанием атомов водорода в

единице объема, а также процентным содержанием водорода по массе [6]. Энтальпия образования бинарных гидридов Ti, Zr и Hf равная, соответственно,  $-126$ ,  $-164$  и  $-134$  кДж/моль [7] указывает на наибольшую термическую устойчивость в данном ряду  $ZrH_2$ . Кроме того, цирконий имеет высокую коррозионную стойкость. Полное удаление водорода из гидрида циркония возможно при температуре  $1000 - 1200$  °С. При этом процесс гидрирования циркония в сравнении с Ti и Hf является несколько более энергоемким (температура максимальной скорости абсорбции водорода выше на  $100$  °С) [8]. Гидриды гафния обладают высокими радиационно-защитными свойствами как по нейтронному излучению (за счет атомов водорода и способности гафния к захвату нейтронов), так и по гамма-излучению (за счет высокой плотности гафния равной  $13,1$  г/см<sup>3</sup>). Эти свойства определяют перспективность применения данных систем в качестве радиационно-защитных материалов и необходимость их дальнейшего исследования.

С учетом практического применения рассматриваемых материалов в атомной промышленности наиболее важна начальная температура термической диссоциации гидридов, при которой происходит поступление водорода в окружающее пространство и его накопление, что особенно опасно для закрытых объемов. Процессы термической диссоциации в той или иной степени начинаются в рассматриваемых гидридах при поглощенных дозах свыше  $2$  МГр, сопровождающихся разогревом материала до температур более  $250$  °С и выше, что ограничивает возможность их применения в качестве нейтронно-защитных материалов в условиях значительных радиационно-термических нагрузок. Так, например,  $\gamma$ -фаза гидрида циркония при температуре  $255$  °С распадается на  $\alpha$ -Zr и нестехиометрический дигидрид  $\delta$ -ZrH<sub>2-y</sub> [9]. Выход водорода из неокисленного гидрида титана начинается при температуре  $220$  °С. При этом, от  $250$  °С скорость реакции лимитируется диффузией кислорода через слой образующегося оксида TiO<sub>2</sub> [10, 11].

Повышение начальной температуры термодиффузии водорода в гидридах Ti, Zr и Hf является одной из основных проблем их использования в конструкциях радиационной защиты и обеспечении безопасной эксплуатации стационарных и транспортных ядерных энергетических установок, в частности реакторов на быстрых нейтронах, обеспечивающих расширенное воспроизводство вторичного ядерного горючего.

Проблему удержания водорода в гидридах при наличии температурных градиентов можно решить, создавая оболочку и диффузионные барьеры [12 – 15]. При этом необходимо дать оценку влияния указанных способов модифицирования на термическую стабильность металлгидридных систем.

Цель данной работы — исследование диффузионно-термических фазовых превращений в модифицированном гидриде титана, содержащем многобарьерную систему ловушек водорода.

### Экспериментальная часть

#### Методика получения модифицированного гидрида титана

Для исследований использован гидрид титана в виде дроби диаметром  $1,5 - 2,5$  мм, содержащий двухслойную модификационную оболочку на основе электрохимически осажденного металлического титана и металлической меди. Дробь гидрида титана была получена в результате гидрирования сферических гранул металлического титана до нестехиометрического содержания водорода  $3,5$  масс. % по методике [16]. Элементный состав дроби гидрида титана при содержании водорода  $3,5$  масс. % представлен в табл. 1.

Модифицирование гидрида титана проводили методом послойного электрохимического осаждения металлического титана и металлической меди. Такой подход позволяет создать многобарьерную систему ловушек водорода, когда первый слой на

Таблица 1

Элементный состав дроби гидрида титана

The elemental composition of the titanium hydride

Table 1

Содержание элементов, масс.%							
Ti	H	Al	C	Fe	Si	O	N
95,63	3,50	0,40	0,05	0,20	0,08	0,10	0,04

основе металлического титана сорбирует водород, диффундирующий при повышении температуры, а второй слой на основе металлической меди препятствует диффузии водорода в окружающую среду. Электрохимическое осаждение металлического титана на поверхности дробы гидрида титана проводили на установке IPC-Pro 3A "Potentiostat" из раствора электролита, содержащего тетрабутоксититан  $Ti(OC_4H_9)_4$ , хлорид титана, этанол и диметилсульфоксид с различным соотношением компонентов. В качестве анода применяли титановые пластины. Плотность тока составляла  $3,5 \text{ A/дм}^2$ , время электролиза — 120 мин. Последующее электрохимическое осаждение металлической меди проводили из водного раствора сульфата меди ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) при плотности тока  $2 \text{ A/дм}^2$  и времени электролиза 10 минут.

#### Методика оценки термостабильности и фазового состава гидрида титана

Дифференциальный термический (ДТА), термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) анализ образцов гидрида титана проводили на дериватографе марки STA-449 F1 Jupiter (Германия) при скорости нагрева  $10 \text{ град/мин}$  на воздухе, навеска образцов составляла  $0,2 - 0,9 \text{ г}$ , чувствительность ДТА —  $1/5$ , ДТГ —  $1/5$ , тигель — алундовый, эталон сравнения — корунд.

Рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре "Дрон-2.0" с  $Cu_{K\alpha}$ -излучением ( $\lambda_{K\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$ ) и никелевом фильтре по методике [17] с использованием картотеки ASTM (США). Запись спектров проводили ионизационным счетчиком МСТР-4 при углах от  $4$  до  $112^\circ$ . Промер дифрактограмм осуществлен компаратром РК-3А. Обработку рентгенограмм исследуемого образца проводили для каждого интервала съемки отдельно с помощью программы PDWin и по окончании спектральные характеристики образца записывали в общий выходной файл: угол  $2\theta$ , интенсивность в максимуме пика или угол  $2\theta$  центра тяжести и интегральная интенсивность. Определение исходных и вновь образуемых фаз осуществляли по анализу межплоскостного расстояния  $d$  и интенсивности спектральных реперных линий.

Фазовый состав модифицированного гидрида титана до и после его термообработки исследовали методом электронно-зондового микроанализа на энергодисперсионном спектрометре X-MAX 50 Oxford Instruments (Oxford Instruments Analytical,

United Kingdom). Кремниевый дрейфовый детектор (Silicon drift detector — SDD) X-Max с активной площадью кристалла  $50 \text{ мм}^2$ . Стабильность разрешения менее  $1 \text{ эВ}$  при скорости счета до  $100000 \text{ имп./с}$ . Съемку вели при ускоряющем напряжении  $30 \text{ кВ}$  [18 – 21].

#### Результаты и их обсуждение

Методом ДТА немодифицированного и модифицированного гидрида титана (рис. 1), содержащего многобарьерную систему "ловушек" водорода в виде многослойного покрытия (Ti – Cu), показано наличие максимальных эндотермических эффектов в области температур  $557,7$  и  $776,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , соответствующих максимальной скорости диссоциации металлгидридной системы. Начальным процессам дегидрирования немодифицированного гидрида титана соответствует температура  $462,9 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1, кривая 1). Для модифицированного гидрида потеря водорода начинается при температуре  $692,6 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1, кривая 2). Полному окислению гидридной фазы и ее превращению в фазу рутила, согласно представленным данным, для указанных образцов материалов соответствуют температуры  $722,8$  и  $838,4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Эндоэффект при  $885,2 \text{ }^\circ\text{C}$  на модифицированном гидриде титана может быть вызван полиморфным превращением  $\beta$ -фазы титана с кубической объемно-центрированной решеткой в более пластичную  $\alpha$ -фазу титана с гексагональной кристаллической решеткой, имеющей большую плотность

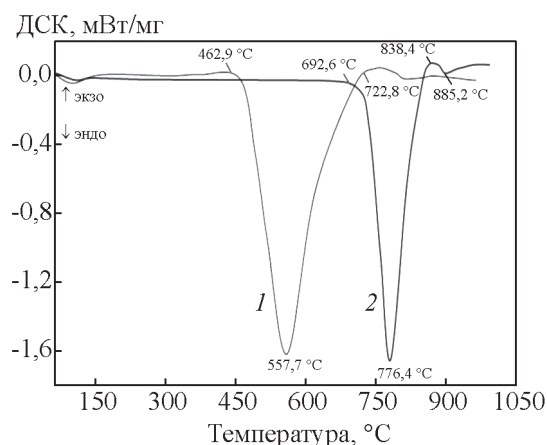


Рис. 1. Дериватограмма гидрида титана: 1 — немодифицированного, 2 — модифицированного методом электрохимического осаждения титана и меди.

Fig. 1. Derivatogram of unmodified (1) and modified by electrochemical deposition of titanium and copper (2) titanium hydride.

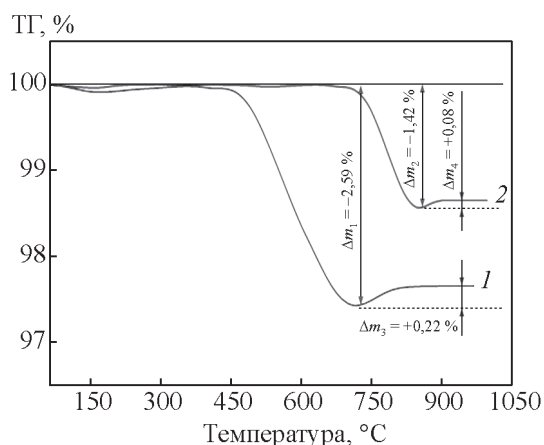


Рис. 2. Термограмма гидрида титана: 1 — немодифицированного, 2 — модифицированного методом электрохимического осаждения титана и меди.

Fig. 2. Thermogram of: 1 — unmodified, 2 — modified by electrochemical deposition of titanium and copper hydride titanium.

упаковки атомов. Данный полиморфный переход способствует интенсифицированию дальнейших процессов окисления титана, что выражается наличием экзоэффектов в области 900 – 950 °С.

На термограммах немодифицированного и модифицированного гидрида титана (рис. 2) зафиксировано некоторое уменьшение массы в области температур 100 – 120 °С, обусловленное удалением сорбционной воды. Процессы потери водорода сопровождаются потерей массы образцами материалов в области соответствующих температур на 2,59 и 1,42 масс. % (рис. 2).

Уширение экзоэффектов в области температур 700 – 800 и 850 – 900 °С, соответственно для немодифицированного и модифицированного гидрида титана (рис. 1), может быть обусловлено протеканием процессов окисления металлического титана в поверхностном слое, образующегося в результате дегидрирования. На это указывает некоторый прирост массы в данном интервале температур на 0,22 масс. % (рис. 2, кривая 1) и 0,08 масс. % (рис. 2, кривая 2), обусловленный образованием фазы рутила.

Из анализа дифрактограмм (рис. 3) и дифракционных характеристик (табл. 2) модифицированного гидрида титана термообработанного в интервале температур 100 – 900 °С следует, что при 100 °С основная фаза с рефлексами  $d = 2,5540$ ;  $2,2074$ ;  $1,5597$ ;  $1,3298$ ;  $1,2736$  Å соответствует гидриду титана нестехиометрического состава  $TiH_{1,98}$  с ГЦК-решеткой, близкого к стехиометрической фазе  $TiH_2$ . На дифрактограмме присутствует также

рефлекс с  $d = 2,5014$  Å, принадлежащий гидриду титана состава  $TiH_{1,7}$  орторомбической сингонии с параметрами кристаллической ячейки  $a = 4,18900$ ;  $b = 4,23000$ ;  $c = 4,58400$  Å. Интенсивность рефлекса для  $TiH_{1,98}$  в 15 раз выше в сравнении для  $TiH_{1,7}$ , что указывает на преобладание в системе гидрида титана состава  $TiH_{1,98}$ .

В интервале температур 100 – 700 °С изменение фазового состава модифицированного гидрида титана не происходит (рис. 3).

При 300 °С площади и интенсивности основного рефлекса с  $d = 2,5540$  Å ( $TiH_{1,98}$ ) снижаются, а рефлекса с  $d = 2,5014$  Å ( $TiH_{1,7}$ ) — увеличиваются (табл. 2). Соотношения фаз ( $TiH_{1,98}$ )/( $TiH_{1,7}$ ) изменяются от 14:1 (при 100 °С) до 11:1 (при 300 °С). Эти изменения указывают на переход кубической фазы части  $TiH_{1,98}$  в орторомбическую  $TiH_{1,7}$ .

Дальнейшая термообработка до 400 °С приводит к незначительному изменению дифракционных характеристик (табл. 2). Наблюдается некоторое увеличение интенсивности основной фазы  $TiH_{1,98}$  с  $d = 2,5540$  Å и снижение интенсивности фазы  $TiH_{1,7}$ . При этом площадь и полуширина спектра фазы  $TiH_{1,7}$  несколько увеличивается. Это, по-видимому, связано с диффузионными процессами и перераспределением концентрации водорода в модифицированном гидриде титана при термическом нагреве.

При 500 °С происходит увеличение межплоскостного расстояния основного рефлекса до  $d = 2,5610$  Å и изменение параметров рефлекса фазы  $TiH_{1,7}$  с  $d = 2,5027$  Å (табл. 2). Это, в свою очередь, ведет к изменению периода элементарной ячейки и объема кристалла фазы  $TiH_{1,98}$  в результате диффузии водорода в поверхностные слои и гидрирования модификационной титановой оболочки (на что указывает и некоторое снижение интенсивности орторомбической фазы  $TiH_{1,7}$ ). Увеличение микроискажений и плотности дефектов кристаллической решетки может быть обусловлено блокировкой микротрещин поверхности медным покрытием.

При 700 °С наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния основной фазы  $TiH_{1,98}$  до  $d = 2,5532$  Å и снижение интенсивности основного рефлекса. Аналогичные изменения происходят с фазой  $TiH_{1,7}$  — межплоскостное расстояние понижается до  $d = 2,4973$  Å, снижается интенсивность и полуширина рефлекса. Эти изменения указывают на уплотнение структуры и уменьшение параметров ячейки кристалла, что позволяет сделать вывод о дальнейшем переходе кубической фазы  $TiH_{1,98}$  в орторомбическую  $TiH_{1,7}$ . Наблюдается

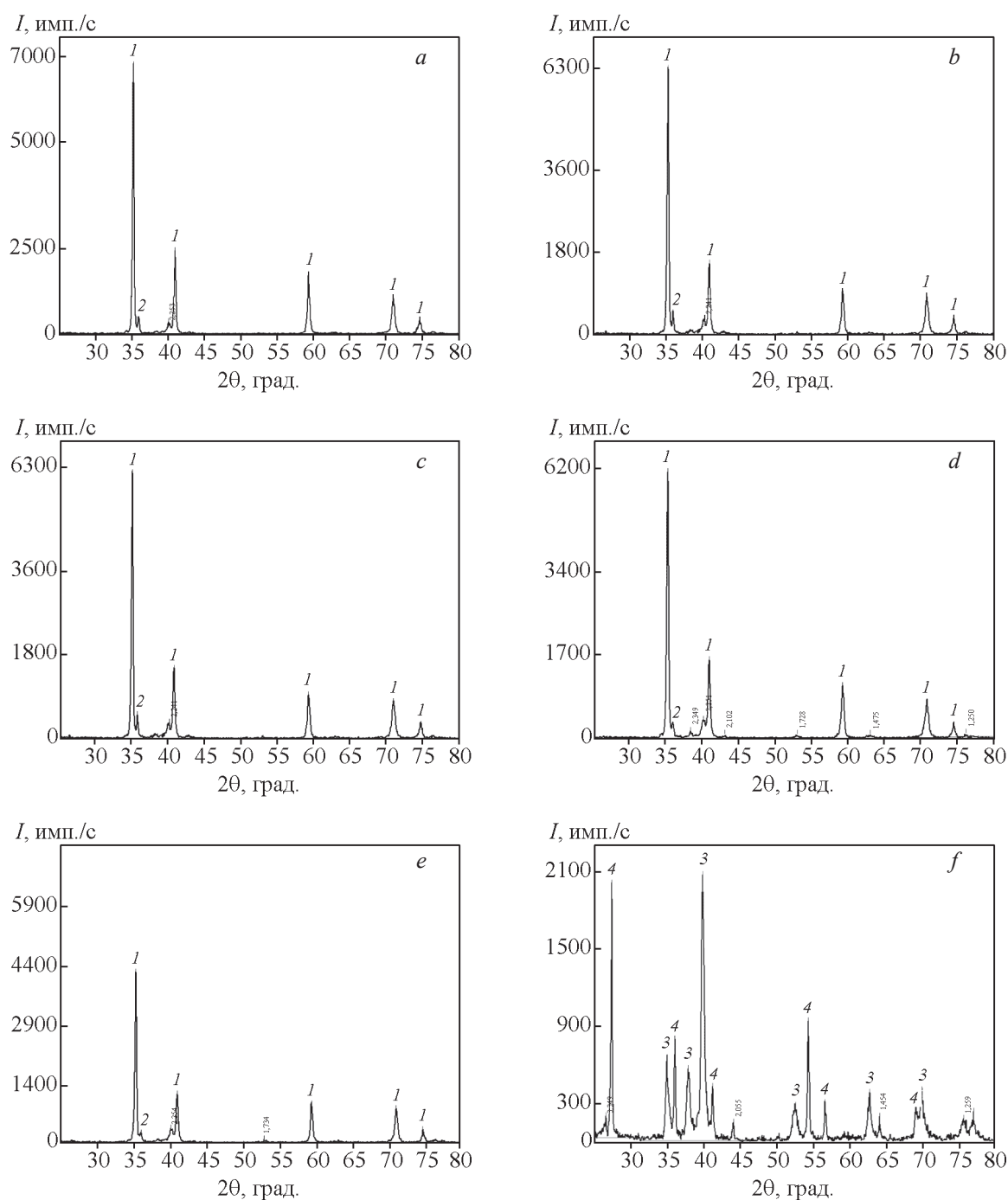


Рис. 3. Дифрактограмма модифицированного гидрида титана, содержащего электрохимически осажденное многослойного покрытия (Ti – Cu) и термообработанного при разных температурах, °C: *a* — 100, *b* — 300, *c* — 400, *d* — 500, *e* — 700, *f* — 900. 1 —  $\text{TiH}_{1,98}$ , 2 —  $\text{TiH}_{1,7}$ , 3 —  $\text{TiO}$ , 4 —  $\text{TiO}_2$ .

Fig. 3. Diffractogram of modified titanium hydride containing an electrochemically precipitated multilayer Ti-Cu coating heat-treated at different temperatures, °C: *a* — 100, *b* — 300, *c* — 400, *d* — 500, *e* — 700, *f* — 900; 1 —  $\text{TiH}_{1,98}$ , 2 —  $\text{TiH}_{1,7}$ , 3 —  $\text{TiO}$ , 4 —  $\text{TiO}_2$ .

Таблица 2

Дифракционная характеристика модифицированного гидрида титана, содержащего электрохимически осажденное многослойное покрытие (Ti – Cu) и термообработанного при разных температурах

Table 2

Diffraction characteristic of modified titanium hydride containing electrochemically deposited Ti – Cu multilayer coating after heat-treating at different temperatures

Термообработка, °С	№ пика	Угол отражения, $2\theta$ , °	Полуширина, Å	Межплоскостное расстояние, $d$ , Å	Интенсивность линии, %
100	1	35,138	0,4048	2,5540	100,00
	2	35,900	0,3050	2,5014	6,52
	1	40,020	0,4100	2,2529	4,43
	1	40,880	0,2900	2,2074	30,73
	1	59,240	0,3600	1,5597	21,74
	1	70,860	0,5150	1,3298	13,36
	1	74,500	0,4700	1,2736	5,08
300	1	35,138	0,4146	2,5540	100,00
	2	35,900	0,2550	2,5014	8,74
	1	40,240	0,4700	2,2411	5,85
	1	40,920	0,3600	2,2054	26,52
	1	59,220	0,4200	1,5602	16,11
	1	70,840	0,5550	1,3301	14,15
	1	74,540	0,4450	1,2730	6,19
400	1	35,138	0,4250	2,5540	100,00
	2	35,900	0,3620	2,5014	7,62
	1	40,040	0,7280	2,2518	6,75
	1	41,000	0,36550	2,2012	31,22
	1	59,243	0,3950	1,5532	20,34
	1	70,846	0,5670	1,3356	13,28
	1	74,532	0,3914	1,2732	5,93
500	1	35,040	0,4386	2,5608	100,00
	2	35,880	0,3850	2,5027	5,81
	1	40,060	0,7450	2,2507	6,98
	1	40,940	0,3850	2,2043	29,20
	1	59,221	0,4450	1,5602	19,62
	1	70,841	0,5550	1,3301	14,29
	1	74,521	0,3600	1,2733	5,74
	1	35,145	0,4058	2,5532	100,00
	2	35,960	0,3400	2,4973	6,21
	1	40,000	0,4150	2,2539	8,37
	1	40,920	0,3600	2,2053	28,53
	1	59,241	0,3550	1,5597	23,61
	1	70,841	0,4850	1,3301	19,52
	1	74,501	0,2750	1,2736	7,45
900	4	27,419	0,2000	3,2527	95,99
	3	34,960	0,4650	2,5665	32,19
	4	36,060	0,2600	2,4907	38,36
	3	37,880	0,5950	2,3751	27,02
	3	39,860	0,4750	2,2615	100,00
	4	41,220	0,2950	2,1900	20,37
	3	52,520	0,6550	1,7423	14,20
	4	54,280	0,2800	1,6899	45,33
	4	56,580	0,2900	1,6266	15,04
	3	62,740	0,5050	1,4809	18,42
	4	69,000	0,3250	1,3610	14,20
	3	69,740	0,4400	1,3484	21,48

Таблица 3

Фазовый состав при разных температурах поверхностных слоев немодифицированного (1) и модифицированного (2) гидрида титана, содержащего электрохимически осажденное многослойное покрытие (Ti – Cu)

Table 3

Phase composition at different temperatures of surface layers of unmodified (1) and modified (2) titanium hydride containing an electrochemically precipitated multilayer Ti – Cu coating

Содержание фазы, масс. %	Содержание фаз, при температуре обработки гидрида титана											
	100 °С		300 °С		400 °С		500 °С		700 °С		900 °С	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Ti	33,2	32,8	14,8	14,9	15,2	13,9	44,9	12,1	23,8	20,7	—	—
TiH <sub>n</sub>	66,8	67,2	85,2	85,1	84,8	86,1	55,1	87,9	22,4	79,3	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	53,8	—	100	100

уменьшение плотности дислокаций (происходит снижение уширения рентгеновского спектра до 0,4058 Å, табл. 2), связанное с режимом отжига гидрида титана.

Подобные процессы перераспределения водорода и его концентрация в наиболее напряженных участках отмечены в ряде работ по исследованию термической дефектности металлгидридов [22], где показано, что для составов гидрида титана с меньшим содержанием водорода характерна дефектная структура с частично незаполненными тетраэдрическими пустотами в ГЦК-подрешетке из атомов титана. Это приводит к увеличению параметра элементарной ячейки гидрида титана, термообработанного в температурном интервале 100 – 500 °С и его снижению при температуре 700 °С.

При 900 °С происходит полная дегидратация гидридной фазы. Преобладающей фазой является оксид титана состава TiO гексагональной сингонии с параметрами кристаллической ячейки  $a = 5,1300 \text{ \AA}$ ;  $c = 9,4800 \text{ \AA}$  и соответствующими рефлексами с межплоскостными расстояниями  $d = 2,5665; 2,3751; 2,2615; 1,7423; 1,4809; 1,3484 \text{ \AA}$ . Происходит образование фазы рутила TiO<sub>2</sub> с основными рефлексами соответствующими межплоскостным расстояниям  $d = 3,2527; 2,4907; 2,1900; 1,6899; 1,6266; 1,3610 \text{ \AA}$ . Согласно картотеке ICDD, данное соединение имеет тетрагональную сингонию с параметрами кристаллической ячейки  $a = 4,6001 \text{ \AA}$ ;  $c = 2,9654 \text{ \AA}$ .

Из анализа представленных данных видно, что наиболее существенные изменения кристаллической решетки в модифицированном гидриде титана происходят при температуре 500 °С. Как показано методом электронно-зондового микроанализа, именно в температурном интервале 300 – 500 °С происходит наибольшее концентри-

рование водорода в поверхностном слое модифицированного гидрида титана. Это может быть связано с тем, что водород, благодаря высокой диффузионной подвижности в металлах, может перераспределяться в объеме материала под действием полей упругих напряжений, образуя скопления в наиболее напряженных участках [23, 24], то есть в температурной области, обеспечивающей максимальную плотность дефектов в кристаллической решетке (в данном случае при 300 – 500 °С). Скопленный водород на микроискажениях кристаллической решетки гидрида титана фиксируется при 600 – 700 °С, при этом параметры кристаллической решетки заметно снижаются, то есть происходит уплотнение кристаллизационной системы.

Из данных электронно-зондового микроанализа следует (табл. 3), что при термообработке модифицированного гидрида титана в течение 12 ч в интервале температур 100 – 400 °С содержание гидридной фазы в поверхностном слое возрастает до 84 – 86 %, а содержание металлического титана снижается до 14 – 15 %.

Происходит диффузионное перераспределение атомарного водорода в гидридной фазе и гидрирование металлического титана. Формирование субмикроструктурной структуры при термообработке приводит к уменьшению эффективного коэффициента диффузии водорода в титане и повышению способности накапливать водород в объеме, что вызвано большей протяженностью границ зерен в субмикроструктурных образцах по сравнению с крупнокристаллическими. Наблюдается некоторая корреляция между ростом плотности дислокаций и накоплением водорода в приповерхностных слоях дробы гидрида титана в интервале температур 100 – 500 °С.

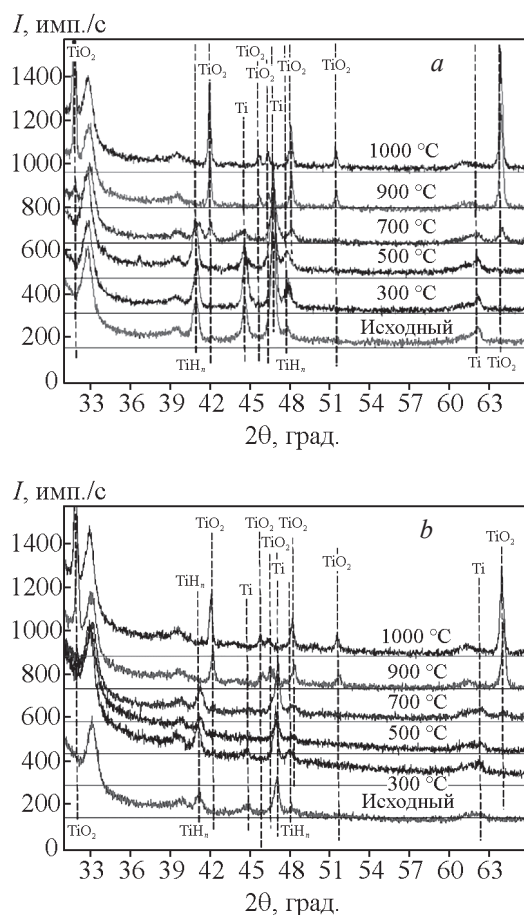


Рис. 4. Дифрактограммы поверхности немодифицированного (а) и модифицированного (б) гидрида титана при разных температурах, °С

Fig. 4. Diffractogram of the surface of unmodified (a) and modified (b) titanium hydride at different temperatures.

Повышение температуры до 700 °С приводит к незначительному снижению содержания гидрида титана в поверхностном слое до 79,3 масс. %. Так как образования оксидной фазы в модифицированном гидриде титана при данной температуре не обнаружено, снижение концентрации водорода можно объяснить его термодиффузией в объем материала. Длительная термообработка (12 ч) как немодифицированного, так и модифицированного гидрида титана при температуре 900 °С приводит к полному окислению поверхностного слоя и диссоциации гидрида титана.

Данные электронно-зондовой микроскопии согласуются с результатами РФА поверхности термообработанных образцов немодифицированного и модифицированного гидрида титана (рис. 4).

Из анализа дифрактограмм следует, что при 300 °С снижение интенсивности фазы металлического титана сопровождается увеличением интенсивности фазы гидрида титана. Образование оксида титана в немодифицированных образцах гидрида титана наблюдается при температуре 700 °С ( $2\theta = 32,2^\circ; 42,4^\circ; 48,4^\circ$ ) (рис. 4а), тогда как в модифицированном гидриде — свыше 900 °С ( $2\theta = 32,2^\circ; 42,4^\circ; 48,3^\circ; 51,7^\circ; 64,1^\circ$ ) (рис. 4б). Интенсивность гидридной фазы в модифицированном гидриде титана сохраняется вплоть до 700 °С ( $2\theta = 41,2^\circ; 48,0^\circ$ ). При температуре свыше 900 °С во всех образцах фазы металлического титана и гидрида титана практически не наблюдаются, а образуется фаза рутила.

### Выводы

Показано, что создание на поверхности гидрида титана многослойного покрытия (Ti – Cu), полученного методом электрохимического осаждения, увеличивает термостабильность металлгидридной системы на 229,7 °С, смещая начало процессов дегидрирования в высокотемпературную область с 462,9 до 692,6 °С.

Модифицированный гидрид титана сохраняет постоянство фазового состава вплоть до 700 °С. При 300 °С происходит переход кубической фазы части  $TiH_{1,98}$  в орторомбическую  $TiH_{1,7}$ . В интервале температур 100 – 500 °С плотность дислокаций в структуре кристалла гидрида титана увеличивается, что связано с диффузионными процессами и увеличением концентрации водорода в поверхностном слое. При 500 °С происходит изменение периода элементарной ячейки и объема кристалла фазы  $TiH_{1,98}$ , увеличение микроискажений и плотности дефектов кристаллической решетки за счет гидрирования модификационной титановой оболочки и блокировки микротрещин поверхности медным покрытием. Содержание гидридной фазы в поверхностном слое гидрида титана возрастает до 87,9 %. При 700 °С происходит уплотнение структуры и уменьшение параметров ячейки кристалла фаз  $TiH_{1,98}$  и  $TiH_{1,7}$ , снижение плотности дислокаций, связанное с режимом отжига гидрида титана и термодиффузией водорода в объем материала. Увеличение температуры до 900 °С приводит к полной дегидратации гидридной фазы и образованию фазы рутила  $TiO_2$ .

Показано, что создание многобарьерной системы “ловушек” водорода в виде электрохимически осажденного многослойного покрытия титана и меди (Ti – Cu) является эффективным способом



повышения термостабильности металлгидридных систем. Осажденный на поверхности гидрида титана металлический титан является эффективной структурной ловушкой водорода, диффундирующего в поверхностные слои при термическом нагреве, а создание дополнительной защитной медной оболочки препятствует термической диффузии водорода в окружающую среду.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № FZWN-2020-0011 с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.*

## Литература

1. Beck R.L., Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. Zirconium hydrides and hafnium hydrides, in Metal Hydrides. New York – London: Academic Press, 1968, pp. 196 – 277.
2. John C. Lee, Norman J. Mc. Cormick risk and safety analysis of nuclear systems. John Wiley & Sons, Inc., 2011, 504 p.
3. Itoigawa N., Wilpert B., Fahlbruch B. Emerging demands for the safety of nuclear power operations: challenge and response. CRC Press, Boca Raton, FL, 2015, 153 p.
4. Antaki G., Gilada R. Nuclear power plant safety and mechanical integrity: design and operability of mechanical systems, equipment and supporting structures. Kidlington, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015, 337 p.
5. Дергачев Ю.М. Модель абсорбции водорода металлами. Неорганические материалы, 2009, т. 45, № 8, с. 930 – 933.
6. Griessen R. The lecture “Science and technology of hydrogen in metals”. I Chapter: Short history of hydrogen. Vrije Universiteit, Amsterdam, 2008, 224 p.
7. Van Mal. H.H. Stability of ternary hydrides and some application. Philips Research Reports Supplements, 1976, no. 1, pp. 1 – 87.
8. Park J., Kim W., Won M. Hydrogen sorption in zirconium and relevant surface phenomena. Materials Transactions, 2007, v. 48, no. 5, pp. 1012 – 1016.
9. Terrani K.A., Balooch M., Wongsawaeng D., Jaiyen S., Olander D.R. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride. Journal of nuclear materials, 2010, v. 397, № 1 – 3, pp. 61 – 68.
10. Jimenez C., Garcia-Moreno F., Pfretzschner B. Decomposition of TiH<sub>2</sub> studied in situ by synchrotron X-ray and neutron diffraction. Science Direct, Acta Materialia, 2011, no. 59, pp. 6318 – 6330.
11. Lavrenko K.A., Shemet V.Zh., Petrov L.A., Teplov O.A., Dolukhanyan S.K. High-temperature oxidation of titanium-hydride powders. Oxidation of Metals, 1990, v. 33, no. 2, pp. 177 – 189.
12. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Yastrebinsky R.N. Creating nanoshell on the surface of titanium hydride bead. Nanotechnologies in Construction-a Scientific Internet-journal, 2016, v. 8, no. 6, pp. 102 – 119.
13. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Yastrebinsky R.N., Demchenko O.V. On enhancing the thermal stability of metal hydrides by ion-plasma vacuum magnetron sputtering. Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2017, no. 11, pp. 254 – 258.
14. Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И., Куприева О.В. Структурно-фазовая характеристика боросиликатного покрытия. Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2014, т. 57, № 9, с. 20 – 24.
15. Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Karnauhov A.A., Cherkashina N.I., Yastrebinskaya A.V. Thermal stability of titanium hydride modified by the electrochemical deposition of titanium metal. Mater. Res. Express, 2020, № 7. 10651920.
16. Голубков А.Н., Баурин А.Ю., Бучирин А.В., Малков И.Л., Мусьяев Р.К., Юхимчук А.А. Разработка технологии получения дроби титана гидрированной. Изотопы водорода. Физическая химия, безопасность, экология. Саров: ФГУП “РФЯЦ-ВНИИЭФ”, 2017, с. 158 – 163.
17. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ: Справочное руководство. М.: Наука, 1998, 176 с.
18. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Недра, 2008, 232 с.
19. Сорокин В.В., Шарапов О.Н., Шункин Н.М., Кирюшина Н.Ю. Новые полимерные композиты на основе эпоксидной смолы и технических отходов. Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, 2019, № 6, с. 8 – 13.
20. Cherkashina N.I., Pavlenko A.V. Influence of SiO<sub>2</sub> crystal structure on the thermal cycle of polymer composites. Construction Materials and Products, 2018, № 1(4), pp. 21 – 29.
21. Arbuzova A.A., Votyakov M.A. Estimation of the influence of the state of the reinforcing polymer in the structure of polymeric fiber material using mathematical prediction methods. Chemical Bulletin, 2018, no. 1(1), с. 12 – 17.
22. Hempelmann R., Richter D., Strizker B. Optic phonon modes and superconductivity in alpha phase (Ti, Zr)-(H, D) alloys. J. Phys. F: Met. Phys., 1982, no. 12, pp. 79 – 86.
23. Задоян Д.М., Азизбекян Л.А., Валюженнич М.К. Определение плотности избыточных дислокаций по рентгенографическим оценкам размеров кристаллических блоков и разориентировки малоугольных границ. Вестник Самарского технологического университета. Серия физико-математические науки, 2003, № 19, с. 177 – 179.
24. Кубашевский О. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965, 428 с.

## References

1. Beck R.L., Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. Zirconium hydrides and hafnium hydrides, in Metal Hydrides. New York – London, Academic Press, 1968, pp. 196 – 277, 804 p.
2. Lee J.C., McCormick N.J. Risk and safety analysis of nuclear systems. John Wiley & Sons, Inc., 2011, 504 p.
3. Itoigawa N., Wilpert B., Fahlbruch B. Emerging demands for the safety of nuclear power operations: challenge and response. CRC Press, Boca Raton, FL, 2015, 153 p.
4. Antaki G., Gilada R. Nuclear power plant safety and mechanical integrity: Design and operability of mechanical systems, equipment and supporting structures. Kidlington, Oxford, Butterworth-Heinemann, 2015, 337 p.
5. Dergachev Yu.M. Model absorbtii vodoroda metallami [Metal hydrogen absorption model]. *Neorganicheskiye materialy — Inorganic materials*, 2009, vol. 45, no. 8, pp. 930 – 933.
6. Griessen R. Science and technology of hydrogen in metals. I chapter, Short history of hydrogen. Vrije Universiteit, Amsterdam, 2008, 224 p.
7. Van Mal H.H. Stability of ternary hydrides and some application. Philips Research Reports Supplements, 1976, no. 1, pp. 1 – 87.
8. Park J., Kim W., Won M. Hydrogen sorption in zirconium and relevant surface phenomena. *Materials Transactions*, 2007, vol. 48, no. 5, pp. 1012 – 1016.
9. Terrani K.A., Balooch M., Wongsawaeng D., Jaiyen S., Olander D.R. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, vol. 397, no. 1 – 3, pp. 61 – 68.
10. Jimenez C., Garcia-Moreno F., Pfretzschner B. Decomposition of TiH<sub>2</sub> studied in situ by synchrotron X-ray and neutron diffraction. *Science Direct, Acta Materialia*, 2011, no. 59, pp. 6318 – 6330.
11. Lavrenko K.A., Shemet V.Zh., Petrov L.A., Teplov O.A., Dolukhanyan S.K. High-temperature oxidation of titanium-hydride powders. *Oxidation of Metals*, 1990, vol. 33, no. 2, pp. 177 – 189.
12. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Yastrebinsky R.N. Creating nanoshell on the surface of titanium hydride bead. *Nanotechnologies in Construction. A Scientific Internet-Journal*, 2016, vol. 8, no. 6, pp. 102 – 119.
13. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I., Yastrebinsky R.N., Demchenko O.V. On Enhancing the thermal stability of metal hydrides by ion-plasma vacuum magnetron sputtering. *Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2017, no. 11, pp. 254 – 258.
14. Yastrebinskiy R.N., Cherkashina N.I., Kupriyeva O.V. Strukturno-fazovaya kharakteristika borosilikatnogo pokrytiya [Structural phase characteristics of borosilicate coating]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeny. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya — Chemistry and Chemical Technology*, 2014, vol. 57, no. 9, pp. 20 – 24.
15. Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Karnauhov A.A., Cherkashina N.I., Yastrebinskaya A.V. Thermal stability of titanium hydride modified by the electrochemical deposition of titanium metal. *Mater. Res. Express*, 2020, no. 7, art. 10651920.
16. Golubkov A.N., Baurin A.Yu., Buchirin A.V., Malkov I.L., Musyaev R.K., Yukhimchuk A.A. *Razrabotka tekhnologii polucheniya drobi titana gidrirovannoy* [Manufacturing technology development for hydrogenated titanium pellets]. *Izotopy vodoroda. Fizicheskaya khimiya. bezopasnost. Ekologiya* [Isotopes of hydrogen. Physical chemistry, safety, ecology]. Sarov, FGUP VNIIEF Publ., 2017, pp. 158 – 163.
17. Mirkin L.I. *Rentgenostrukturnyy analiz: Spravochnoye rukovodstvo* [X-ray structural analysis: Reference Guide] Moscow, Nauka Publ., 1998, 176 p.
18. Rid S. *Elektronno-zondovyy mikroanaliz i rastrovaya elektronnaya mikroskopiya v geologii* [Electron-probe microanalysis and raster electron microscopy in geology]. Moscow, Nedra Publ., 2008, 232 p.
19. Sorokin V.V., Sharapov O.N., Shunkin N.M., Kiryushina N.Yu. Novyye polimernyye kompozity na osnove epoksidnoy smoly i tekhnicheskikh otkhodov [New polymer composites based on epoxy resin and technical waste]. *Vestnik Belgorodskogo Gos.Tech. Univ. im. V.G. Shukhova — Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*, 2019, no. 2, pp. 8 – 13.
20. Cherkashina N.I., Pavlenko A.V. Influence of SiO<sub>2</sub> crystal structure on the thermal cycle of polymer composites. *Construction Materials and Products*, 2018, no. 1(4), pp. 21 – 29.
21. Arbuzova A.A., Votyakov M.A. Estimation of the influence of the state of the reinforcing polymer in the structure of polymeric fiber material using mathematical prediction methods. *Chemical Bulletin*, 2018, no. 1(1), pp. 12 – 17.
22. Hempelmann R., Richter D., Strizker B. Optic phonon modes and superconductivity in alpha phase (Ti, Zr)-(H, D) alloys. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1982, vol. 12, no. 1, pp. 79 – 86.
23. Zadoyan D.M., Azizbekyan L.A., Valyuzhenich M.K. Opredeleniye plotnosti izbytochnykh dislokatsiy po rentgenograficheskim otsenkam razmerov kristallicheskikh blokov i razoriyentirovki malougolnykh granits [Determination of excess dislocations density on radiographic estimates of the size of crystal blocks and the focus of small-angle boundaries]. *Vestnik Samarskogo Gos. Tekh. Univ.: Ser. Fiziko-matematicheskiye nauki — Journal of Samara State Technical University. Ser. Physical and Mathematical Sciences*, 2003, no. 19, pp. 177 – 179.
24. Kubashevskiy O. *Okisleniye metallov i splavov* [Oxidation of metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1965, 428 p.

*Статья поступила в редакцию — 14.01.2021 г.  
после доработки — 9.02.2021 г.  
принята к публикации — 10.02.2021 г.*

**Ястребинский Роман Николаевич** — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, Белгород, Белгородская обл., ул. Костюкова, 46), доктор технических наук, директор химико-технологического института, специалист в области физики конденсированных сред, радиационного материаловедения, физической и коллоидной химии. E-mail: yrndo@mail.ru.

**Бондаренко Геннадий Германович** — Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики” (101000, Москва, ул. Мясницкая, 20), доктор физико-математических наук, профессор, специалист в области физики конденсированных сред, радиационного материаловедения, физико-химических свойств веществ. E-mail: bondarenko\_gg@rambler.ru.

**Павленко Вячеслав Иванович** — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, Белгород, Белгородская обл., ул. Костюкова, 46), доктор технических наук, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, специалист в области физики конденсированных сред, радиационного материаловедения, физической и коллоидной химии. E-mail: belpavlenko@mail.ru.

**Карнаухов Александр Алексеевич** — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, Белгород, Белгородская обл., ул. Костюкова, 46), аспирант, специалист в области физики конденсированных сред, радиационного материаловедения. E-mail: gamma.control@ya.ru.

---

## Diffusion-thermal phase transformations in titanium hydride containing a multi-quality system of hydrogen traps

R. N. Yastrebinsky, G. G. Bondarenko, V. I. Pavlenko, A. A. Karnaukhov

Diffusion-thermal phase transformations in a modified titanium hydride containing a multiparting system of hydrogen traps. Modification of titanium hydride was carried out by the method of layer-by-layer electrochemical precipitation of metallic titanium and copper from organic and inorganic solutions of their salts. The creation on the surface of the titanium hydride of a multilayer coating (Ti – Cu) obtained by the electrochemical precipitation method increases the thermal stability of the metal hydride system by 229.7 °C. Methods of X-ray-phase, X-ray structural and electron-probe microanalysis are shown, the constancy of the phase composition of the modified titanium hydride in the temperature range of 100 – 700 °C. The most essential defects of the crystal lattice in a modified titanium hydride occur at a temperature of 500 °C — due to the hydrogenation of the modification titanium shell and blocking the microcrack of the surface with a copper coating, the period of the elementary cell and the volume of the hydride phase crystal volume changes. The largest concentration of hydrogen in the surface layer (up to 87.9 %) occurs in the temperature range of 300 – 500 °C, which ensures the maximum density of defects in the crystal lattice. At 700 °C, a dislocation density decreases and a decrease in the crystal cell parameters associated with the annealing mode of titanium hydride and hydrogen thermal diffusion into the volume of material. A metallic titanium precipitated on the titanium hydride surface is an effective structural trap of hydrogen diffusing to surface layers during thermal heating, and the creation of an additional protective copper sheath prevents the thermal diffusion of hydrogen into the environment.

**Keywords:** titanium hydride, modification, thermal heating, hydrogen diffusion, diffraction characteristic, phase composition

---

**Yastrebinsky Roman** — Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46 Kostyukova street, Belgorod, 308012, RF), Dr Sci (Eng), director of the Chemical institute of technology, specialist in the field of physics of condensed media, radiation materials, physical and colloid chemistry. E-mail: yrndo@mail.ru.

**Bondarenko Gennady** — National Research University Higher School of Economics (20 Myasnitskaya Ulitsa, Moscow 101000 Russia), Dr Sci (Phys-Math), professor, specialist in the field of physics condensed media, radiation materials, physicochemical properties of substances. E-mail: bondarenko\_gg@rambler.ru.

**Pavlenko Vyacheslav** — Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46 Kostyukova street, Belgorod, 308012, RF), Dr Sci (Eng), head of department of Theoretical and applied chemistry, specialist in the field of physics of condensed media, radiation materials, physical and colloid chemistry. E-mail: belpavlenko@mail.ru.

**Karnaukhov Aleksandr** — Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46 Kostyukova street, Belgorod, 308012, RF), graduate student, specialist in the field of physics of condensed media, radiation materials science. E-mail: gamma.control@ya.ru.