

ОБЗОР ВОЗМОЖНЫХ СПОСОБОВ ФОРМИРОВАНИЯ ДИФУЗИОННЫХ ГАЗОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОВЫШАЮЩИХ ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ ГИДРИДА ТИТАНА

С. К. Гришечкин, В. Г. Киселёв, В. А. Сясин, А. С. Хапов

Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова,
г. Москва
vnii4@vniia.ru

Приведен литературный обзор возможных способов формирования диффузионных покрытий, потенциально способных повысить термическую стойкость гидрида титана. Рассмотрены оксидные, нитридные, карбидные и оксикарбидные покрытия.

Введение

Гидрид титана находит широкое применение в различных приложениях. Благодаря высокой ёмкости по водороду, хорошей теплопроводности, технологичности в получении тонких напылённых термическим способом слоёв, низкому атомному номеру, титан стал наиболее распространённым гидридообразующим элементом мишеней нейтронных трубок, входящих в состав нейтронных генераторов, где он присутствует в виде плёнки микронных толщин, напылённой на металлическую подложку [1–6].

В процессе эксплуатации нейтронных трубок мишени подвергаются значительным тепловым воздействиям. Расчётная оценка температуры нагрева поверхности мишени при интенсивной эксплуатации нейтронной трубки составляет 330–400 °С [3, 7]. Реальная термическая стойкость гидрида титана невелика и в зависимости от атомного отношения водорода к титану составляет 200–250 °С [1, 3]. Для снижения термодесорбционных потерь водорода снижают удельное тепловыделение мишени путём увеличения её площади, либо используют принудительное охлаждение мишени. Это существенно увеличивает габариты нейтронных генераторов и усложняет их конструкцию.

Отсюда очевидно, что одним из путей совершенствования нейтронной трубки является повышение термической стойкости гидрида титана, входящего в состав мишени. Под термической стойкостью гидрида металла понимается его способность сохранять атомное отношение водорода к металлу при воздействии повышенных температур. Потери водорода из гидрида металла зависят от атомного отношения водорода к металлу, температуры, состава и давления окружающей среды.

Известно, что гидриды металлов при любой температуре в замкнутом объёме создают равновесное парциальное давление водорода путем выделения части содержащегося в них водорода. При комнатной температуре вели-

чина равновесного давления водорода над близким к стехиометричному гидридом титана составляет $\sim 10^{-6}$ Па [8]. С повышением температуры и атомного отношения равновесное давление водорода над гидридом металла возрастает. Так, по данным [9] для гидрида титана, насыщенного до атомного отношения 1,9, равновесное давление при температуре 300 °С составляет ~ 250 Па, а при температуре 400 °С уже ~ 10 кПа.

Требования к термической стойкости гидрида металла определяются условиями его применения. Критериями термической стойкости гидрида металла могут быть: температура начала выделения водорода, температура пика термодесорбции в ходе нагрева гидрида металла с фиксированной скоростью, суммарное количество водорода, десорбированного из гидрида металла при некотором температурно-временном воздействии на него, и другие.

Известен ряд способов повышения термической стойкости гидрида титана: снижение его удельной поверхности, снижение дефектности материала, например, посредством отжига в вакууме или атмосфере водорода [10, 11]. Способы, основанные на создании различного рода барьеров на поверхности гидридов металлов (очехловка или химическое покрытие металлической оболочкой, эмалирование, остекловывание и т. п.), по ряду причин не могут быть применены к мишеням нейтронных генераторов.

В данной работе приведен обзор литературных данных о возможных способах формирования тонких диффузионных из газовой фазы покрытий, потенциально способных повысить термическую стойкость гидрида титана.

Диффузионный метод нанесения покрытий получил широкое распространение благодаря простоте и возможности направленного регулирования фазового состава и структуры диффузионного слоя. Различают следующие методы диффузионного насыщения: из твёрдой, жидкой, газовой и паровой фаз. В основе газофазного метода насыщения лежат реакции взаимодействия газовой фазы, содержащей диффундирующие элементы в составе химического соединения, с поверхностью насыщаемого материала. Газофазный метод позволяет получать покрытия на основе широкого круга неорганических соединений. Важным преимуществом метода газофазных диффузионных покрытий является то, что он может быть реализован в одном технологическом цикле с получением гидрида металла.

Наибольшую трудность при формировании диффузионных покрытий вызывает проблема избирательного образования нужных фаз покрытия, в нашем случае повышающих термическую стойкость гидрида металла.

Существенным условием, накладывающим ограничения на возможные технологические приёмы формирования газофазных диффузионных покрытий, является температура формирования покрытия. В случае формирования покрытия на гидриде металла она не должна превышать температуры, при которой происходит заметная термодесорбция водорода из гидрида металла. При формировании покрытия на сорбенте до его насыщения она не должна превышать величин, при которых происходит активное взаимодействие сорбента с подложкой. По данным работы [2] для титана, напыленного на медную подложку, эта температура составляет ~ 500 °С.

В обзоре проанализированы литературные данные о взаимодействии титана и гидрида титана с кислородом, азотом, углеродом – элементами, про которые известно, что в соединениях с металлами они, при определённых условиях, дают соединения, существенно снижающие диффузию водорода при повышенных температурах.

1. Оксидные покрытия

1.1. Общие закономерности формирования оксидных покрытий

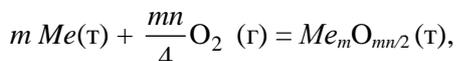
Титан, как правило, контактирует с воздухом перед синтезом гидрида титана и практически всегда после извлечения гидрида титана из установки синтеза. При контакте с атмосферным воздухом на поверхности титана практически мгновенно образуется оксидный слой толщиной 2–10 нм [12–14]. Основной прирост оксидной плёнки происходит в первые часы контакта титана с кислородом [13], через 45–50 суток интенсивность прироста оксида существенно снижается [15].

Для очистки поверхности титана от оксидной плёнки применяется высокотемпературный вакуумный отжиг, в ходе которого происходит её растворение в объёме металла [16].

Механизм формирования оксидной плёнки определяется балансом поступления кислорода к поверхности металла и его растворения в объёме металла. Оксиды титана располагаются слоями, причём самый богатый кислородом слой располагается на поверхности раздела оксид титана – газ, а самый богатый металлом слой прилегает к металлической основе.

Зависимость скорости окисления металла от времени может быть линейной, параболической, логарифмической. При температуре ~300 °С скорость окисления титана лучше всего описывается логарифмической зависимостью, при более высоких температурах – параболической [13, 14]. Скорость окисления металла, как правило, зависит и от давления газа. В большинстве случаев она пропорциональна квадратному корню от давления. В наибольшей степени скорость окисления определяется температурой процесса: константы скорости окисления подчиняются уравнению Аррениуса. На протекание и результат диффузионного процесса значительно влияет концентрация диффундирующего элемента на поверхности металла: с её повышением глубина диффузионного слоя при прочих равных условиях увеличивается.

В общем виде реакция окисления металла кислородом записывается следующим образом:



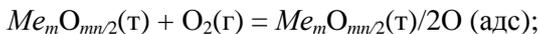
где m – число атомов металла в молекуле оксида металла, n – валентность металла, г – газовая фаза, т – твёрдая фаза [17].

Процесс роста сплошной оксидной плёнки состоит из следующих стадий, протекающих последовательно и параллельно [17]:

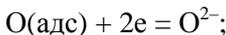
а) переход металла в форме ионов и электронов из металлической фазы в оксид:



- б) перемещение ионов Me^{n+} и электронов в слое оксида $Me_mO_{mn/2}$;
 в) перенос кислорода к поверхности раздела оксидная плёнка – газ;
 г) адсорбция кислорода на поверхности оксидной плёнки:

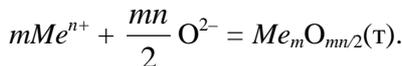


- д) ионизация адсорбированного кислорода:



- е) перемещение ионов O^{2-} в слое оксида $Me_mO_{mn/2}$;

- ж) реакция образования оксида металла:



Важнейшим свойством защитной оксидной плёнки является её сплошность. Сплошность плёнки определяется условием Пиллинга–Бедворса: молекулярный объём соединения, возникающий из металла и окислителя, $V_{ок}$ должен быть больше или равен объёму металла V_{Me} , израсходованного на образование соединения $V_{ок}/V_{Me} \geq 1$. Отношение объёма соединения металла с окислителем и металлом может быть выражено в следующем виде [17]:

$$V_{ок}/V_{Me} = (M_{ок} \cdot \rho_{Me}) / (m \cdot \rho_{ок} \cdot A_{Me}), \quad (1)$$

где $M_{ок}$ – молекулярная масса соединения, A_{Me} – атомная масса металла, $\rho_{ок}$ – плотность соединения, ρ_{Me} – плотность металла, m – число атомов металла в соединении.

Используя зависимость (1) можно определить, что пленки оксида титана составов TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 и TiO_2 , сформированные на дейтериде титана состава близкого к TiD_2 , удовлетворяют условиям сплошности, причём более близкая к единице величина критерия Пиллинга–Бедворса соответствует оксиду TiO . Это означает, что оксидная плёнка состава TiO будет более сплошной, а потому может оказаться более предпочтительной в плане повышения термической стойкости гидрида титана.

По толщине оксидные плёнки классифицируются на тонкие – толщиной до 40 нм, средние – толщиной от 40 до 500 нм (дают видимые глазом цвета побежалости) и толстые – толщиной свыше 500 нм [17]. Толщина плёнки может сказываться на её сплошности. В условиях роста плёнки в ней могут возникнуть внутренние напряжения, превышающие предел прочности материала подложки или плёнки, что вызовет нарушение её сплошности. Ориентировочно считается [17], что достаточно хорошими защитными свойствами могут обладать лишь плёнки на металлах, удовлетворяющие условию:

$$2,5 > V_{ок}/V_{Me} \geq 1.$$

В работе [18] экспериментально установлено, что оксидная плёнка толщиной 3 нм на поверхности интерметаллида $FeTi$ является более устойчивой и обладает лучшими защитными свойствами, чем оксидные плёнки толщиной от 0,1 до 1 мкм, которые легко разрушаются после термоциклирования.

Известно, что высокотемпературное окисление поверхности позволяет значительно (на порядок) снизить проницаемость водорода в металлах и сталях [19, 20]. Пути диффузии водорода в оксиде могут являться различные дефекты оксидного покрытия или, как показано на примере оксида никеля, границы зёрен [21].

Вопросам получения и изучения свойств оксидных покрытий на поверхности титана и его гидрида посвящено большое количество работ, исследования в этом направлении ведутся уже более полувека. Но интерес к исследованиям взаимодействия титана с кислородом не снижается и в последние годы вследствие широкого применения титана.

Наиболее изученным является процесс окисления металлического титана. Ниже приведены наиболее интересные результаты, полученные при исследовании окисления металлического титана, поскольку они являются отправной точкой в понимании процесса окисления гидрида титана.

1.2. Оксиды титана

Окисление титана интенсифицируется с повышением температуры. Коэффициент диффузии (в $\text{см}^2/\text{с}$) кислорода в α -титане в диапазоне температур от 400 до 850 °C описывается уравнением: $D_\alpha = 0,8 \cdot \exp(-48000/R \cdot T)$, где $R = 1,987$ кал/(моль·К), T – температура в К [22].

Подробный обзор литературных данных по вопросу окисления титана приведен в монографии [13]. Из этого обзора можно выделить следующие важные положения. При взаимодействии чистого титана с кислородом образуются твёрдые растворы на основе α - и β -фаз титана и различные оксиды. Наибольшее содержание кислорода в рутиле – оксиде состава TiO_2 . Между металлом и рутилом слои оксидов располагаются в следующей последовательности: $\text{Ti}_6\text{O} \rightarrow \text{Ti}_3\text{O} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$. Количественное соотношение этих фаз зависит от скорости их образования. При окислении иодидного титана кислородом при температурах от 100 до 500 °C оксидные фазы располагаются в следующем порядке: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow$ субоксиды (Ti_2O , Ti_3O , Ti_6O). С повышением температуры последовательно увеличивается толщина слоёв TiO и субоксидов, а толщина оксида TiO_2 остаётся практически постоянной. При окислении титана на воздухе при температуре до 300 °C оксидные слои состоят главным образом из Ti_3O_5 , после окисления в интервале температур от 400 до 800 °C – из TiO_2 .

В результате взаимодействия титана с кислородом помимо оксидного слоя образуется обогащённый кислородом диффузионный слой. Микротвёрдость этого слоя выше, чем у основного металла. В диффузионном слое выделяют альфированный и переходный слои. Альфированный слой отличается по структуре от основного металла повышенным содержанием α -фазы. Растворимость кислорода в β -титане значительно меньше, чем в α -титане. Без постоянной подпитки кислородом оксидная плёнка растворяется из-за перехода атомов кислорода из плёнки в прилегающую матрицу металла.

Фаза TiO_2 существует в трёх модификациях – анатаз, брукит и рутил [23]. При формировании оксида титана при температуре ниже 280 °C двуокись

титана аморфна. Низкотемпературной модификацией оксида титана является анатаз. При нагревании анатаз переходит в рутил. Переход начинается при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ и полностью заканчивается при температуре $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. Вторая модификация двуокиси титана – брукит – при нагревании до температуры 1000°C также переходит в рутил. Плотность оксидов TiO_2 : анатаз – $3,83\text{ г/см}^3$, брукит – $4,17\text{ г/см}^3$, рутил – $4,24\text{ г/см}^3$ [24]. Сложности в идентификации различных модификаций двуокиси титана приводят к тому, что в большинстве исследований двуокись титана идентифицируется как рутил.

Установлено, что наличие кислорода в титане снижает растворимость в нём водорода [25]. В диапазоне температур от 550 до 850°C с ростом содержания кислорода растворимость водорода линейно снижается; в фазе состава $\text{TiO}_{0,43}$ растворимость водорода снижается более чем на порядок от растворимости водорода в чистом титане. Растворимость водорода в оксиде состава TiO_2 при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ незначительно ниже, чем в фазе состава $\text{TiO}_{0,43}$, и составляет $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ молей водорода на моль оксида титана [26].

Существуют значительные расхождения в интерпретации механизмов накопления кислорода на поверхности титана, его адсорбции и абсорбции, данных относительно химического состава оксида титана, растущего на начальной стадии окисления, и его распределения по объёму. Подробно эти различия проанализированы в работе [27]. По мнению авторов этой работы окисление плёнки титана происходит следующим образом. Сначала кислород растворяется в плёнке до образования твёрдого раствора с предельной концентрацией для данной температуры. Время накопления необходимого для этого кислорода увеличивается с увеличением толщины плёнки титана и уменьшается с повышением температуры оксидирования. После завершения этой стадии накопления кислорода в титане дальнейшая абсорбция кислорода приводит к образованию оксида TiO , который прорастает на всю глубину плёнки титана. При дальнейшем окислении происходит обогащение TiO до TiO_2 . Свои выводы авторы работы делают на основании термодесорбционных экспериментов с тонкими (несколько монослоёв) плёнками титана, окисленными кислородом при давлении от 10^{-7} до 10^{-6} Тор и температурах от комнатной до 1227°C .

В работе [28] приведены результаты исследования окисления ленты чистого титана толщиной 1 мм в атмосфере кислорода. С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что после экспозиции кислорода 3 Л ($1\text{ Л} = 1 \cdot 10^{-4}\text{ Па}\cdot\text{с}$) ленты титана при температуре 277°C на поверхности образовавшейся оксидной плёнки зафиксированы (в порядке убывания количества) фазы составов TiO , Ti_2O_3 и TiO_2 ; с удалением от поверхности уменьшение содержания фаз состава TiO и Ti_2O_3 происходит быстрее, чем фазы TiO_2 ; фазы состава TiO и Ti_2O_3 составляют $\sim 20\%$ от массы всей сформированной оксидной плёнки. Сильное влияние на рост оксида металла оказывает температура образца. Максимальный рост оксидной плёнки в указанных выше условиях зафиксирован в диапазоне температур от 280 до 530°C . При нагревании оксида титана выше 580°C оксидная плёнка растворяется.

В работе [29] приведены результаты исследований кинетики роста оксидных плёнок на поверхности сплава титана в среде сухого воздуха при повышенных температурах. Рост оксидных плёнок измерялся гравиметрическим способом с точностью 10^{-6} г, свойства плёнок изучались методом дифференциального термического анализа, состав плёнок исследовался методом рентгеновской спектроскопии, поверхность плёнок изучалась сканирующим электронным микроскопом. В результате исследований установлено следующее. Плёнка оксида титана, образующаяся при комнатной температуре, аморфна, имеет толщину 5–10 нм и состоит из трёх слоёв. Прилегающий к металлическому титану слой – TiO , промежуточный слой – Ti_2O_3 , сверху слой анатаза TiO_2 . Сканирующей микроскопией установлено, что оксидная плёнка не имеет трещин, а с ростом температуры окисления её шероховатость повышается до R_a 1,35 мкм при температуре 650 °С. Скорость роста и толщина оксидной плёнки возрастает с температурой окисления. При температурах окисления до 600 °С основной рост плёнки оксида происходит за время от 10 до 20 минут, при дальнейшем окислении её толщина изменяется незначительно. Рост плёнки оксида титана при температурах от 300 до 400 °С происходит по обратному логарифмическому закону, при температурах от 600 до 750 °С – по параболическому закону.

В работе [30] приведены результаты исследования окисления иодидного титана кислородом при повышенных температурах. Окисление образца оценивали по увеличению его массы с точностью $1,5 \cdot 10^{-6}$ г. До температуры 200 °С вес образца не изменился. После прогрева при температуре 300 °С обнаружена побежалость сине-фиолетового цвета. После прогрева при температуре 400 °С образец принял индиго-голубой цвет, что соответствует оксиду TiO . После прогрева при температуре 500–600 °С получена двухслойная разориентированная плёнка: снизу TiO , сверху – рутил.

В работе [31] приведены результаты исследования адсорбции титаном водорода, содержащего примеси кислорода и воды. Исследуемый образец – порошок производства «Тулачермет» размером 100 меш (максимальный размер частиц $\approx 0,15$ мм). Авторы установили, что вода в виде пара абсорбируется на титане при температуре выше 230 °С, кислород – выше 100 °С. Исследована кинетика адсорбции водорода в титане после его окисления при различных температурах. Диапазон температур окисления составлял 250–450 °С. Показано, что наиболее эффективно снижает адсорбцию водорода предварительное окисление при температуре 350 °С, затем по мере роста адсорбции 250, 450 и 400 °С (время окисления авторами не указано). Установлено, что адсорбция водорода в титане чувствительна к следам примесей кислорода и воды. Степень пассивации (деактивизации) зависит от количества примесей. Пассивация также зависит от типа газа-носителя примесей. При использовании чистого аргона (99,998 %) эффект пассивации проявлялся уже при комнатной температуре, в то время как при использовании чистого гелия (99,995 %) этот процесс начинался при повышенных температурах.

В работе [32] приведены данные по адсорбции водорода (коэффициента прилипания) на поверхности титана в присутствии кислорода. По результатам

исследований установлено, что 10 монослоёв кислорода на поверхности титана снижают вероятность его взаимодействия с водородом на порядок.

1.3. Окисление гидрида титана

В обзоре [7] отмечается, что в идеале поверхность мишени в составе нейтронной трубки должна иметь тонкий барьерный слой, который с одной стороны должен существенно замедлять диффузию водорода, с другой – незначительно замедлять ионы, падающие на мишень, и обладать малым коэффициентом вторичной эмиссии электронов при бомбардировке мишени ионами дейтерия и трития. Наиболее часто таким барьером является тонкий слой оксида материала сорбента мишени. Оксидные плёнки достаточно давно рассматриваются в качестве эффективного барьера для проникновения водорода в гидрид металла или из него [33]. По данным работы [34] при температуре 500 °С коэффициент диффузии водорода в оксиде титана состава TiO_2 в 295 раз ниже, чем в гидриде титана β -фазы; при температуре 600 °С это отношение составляет 139.

В работе [35] с использованием метода Оже-анализа установлено, что при комнатной температуре основное количество кислорода из воздуха чистыми титаном и дейтеридом титана состава $\text{TiD}_{1,4}$ поглощается менее чем за 1 минуту; в дейтериде титана кислорода растворяется больше, чем в металлическом титане; толщина слоя, насыщенного кислородом, составляет 20–30 нм.

После контакта при комнатной температуре с углекислым газом и воздухом термическая стойкость большинства гидридов металлов повышается за счёт блокирования каталитически активных центров, на которых при нагреве гидрида металла происходит выход атомарного водорода на поверхность частиц гидрида металла и его рекомбинация [36].

Оксидирование гидрида титана отличается от оксидирования чистого металла. В работе [37] показано, что дейтерид титана состава TiD_2 при экспозиции в кислороде при давлении менее $1 \cdot 10^{-3}$ Па при комнатной температуре образует на поверхности оксидную плёнку, близкую по толщине к плёнке оксида металла на поверхности чистого титана. С повышением давления кислорода до атмосферного толщина оксидной плёнки на дейтериде титана приблизительно в два раза превышает толщину плёнки на поверхности чистого титана.

Установлено, что оксидирование гидрида титана приводит к заполнению кислородом октаэдрических пор решётки и её упрочнению. Энергия активации разложения гидрида металла после его оксидирования повышается [38]. При комнатной температуре абсорбция дейтерия гидридом титана практически полностью прекращается при толщине оксидной плёнки состава TiO_2 1,5 нм и более и значительно снижается для субоксидных плёнок таких толщин [37].

Ряд авторов рассматривает в качестве процесса, лимитирующего миграцию водорода, не процесс диффузии водорода в оксидной плёнке, а процесс его диссоциации или рекомбинации на поверхности оксида металла. Так в работе [37] показано, что нанесение на поверхность оксидной плёнки малого количества чистого титана восстанавливает абсорбционные свойства покры-

того оксидом титана за счёт обеспечения диссоциации молекулы дейтерия чистым титаном. По мнению автора это указывает на то, что оксидная плёнка не является диффузионным барьером для атомарного дейтерия, а лишь предотвращает диссоциативную хемосорбцию молекулярного дейтерия.

Оксидная плёнка, образовавшаяся на гидриде титана на воздухе при комнатной температуре, при вакуумном отжиге начинает растворяться при температуре 300⁰С; процесс её растворения заканчивается при температуре 450 °С [39].

Большинство исследований процесса окисления гидрида титана выполнено на порошковых материалах и направлено на повышение термической стойкости гидрида титана применительно к технологии получения на его основе пенометаллов. Поскольку целью подобных исследований было максимально возможное повышение термической стойкости гидрида металла, даже в ущерб его водородосодержанию, окислирование гидрида титана проводилось при достаточно высоких температурах – 400 °С и более.

Установлено, что при термической обработке порошкового гидрида титана в атмосфере воздуха процесс окисления идет в несколько стадий, в результате чего образующийся поверхностный слой порошка имеет сложный химический состав, представляющий собой смесь оксидов и оксигидридов титана различного состава, которые на конечной стадии окисления переходят в оксиды состава Ti_3O и TiO_2 [40].

В работе [41] показано, что при термодесорбции в вакууме пик выделения водорода из гидрида состава TiH_2 реализуется при температуре 516 °С; при нагреве гидрида на воздухе при атмосферном давлении пик термодесорбции водорода из гидрида титана смещается на температуру 655 °С (повышается на ~140 °С).

В работе [34] приведены результаты исследований порошкового гидрида начального состава TiH_2 , окисленного на воздухе в течение 3 часов при температуре 480 °С. У окисленного гидрида обнаружены слои оксидов состава TiO_2 на поверхности и состава Ti_3O в глубине порошинок, толщина оксидного слоя составила 100 нм. Содержание кислорода в гидриде титана в результате окисления возросло с 1,4 до 8,7 % вес. При нагреве в потоке аргона со скоростью 10 °С/мин зафиксировано начало выхода водорода из неокисленного гидрида при температуре 220 °С, из окисленного – при температуре 461 °С. У неокисленного гидрида зафиксированы 2 пика термодесорбции – 440 °С и 607 °С, у окисленного – один пик термодесорбции при температуре 647 °С.

В работе [42] приведены результаты исследования влияния термообработки порошка гидрида титана в атмосфере воздуха на степень окисленности поверхности частиц гидрида и его удельное водородосодержание. Объектом исследования был порошок гидрида титана марки «ГТ», изготовленный из титановой губки на ОАО «Полема», г. Тула. Средний размер частиц порошка составлял ~37 мкм. Термообработка гидрида титана заключалась в прогреве в подовой печи в атмосфере воздуха в интервале температур от 440 до 540 °С, время выдержки гидрида титана при заданной температуре составляло 1 час.

Сравнение степени окисленности порошков гидрида титана, прогретых на воздухе в различных температурных режимах, проведено резистометрическим методом, позволяющим количественно оценивать объемное содержание непроводящей фазы, находящейся на поверхности частиц гидрида титана (из всех возможных продуктов окисления титана только оксид состава TiO_2 при комнатной температуре проявляет диэлектрические свойства [43]). В результате исследований установлено, что окисление гидрида титана при температуре 440°C привело к образованию $\sim 2\%$ об. непроводящей фазы, при температуре 540°C зафиксировано $\sim 14\%$ об. непроводящей фазы. Согласно данным рентгеноструктурного анализа заметное уменьшение удельного водородосодержания гидрида титана обнаружено после его прогрева при температуре 500°C . Методом резистометрии определена эффективная энергия активации окисления порошка гидрида титана кислородом воздуха, которая составила (52 ± 6) ккал/моль.

В работе [44] исследована кинетика окисления порошков гидрида титана на воздухе при атмосферном давлении в интервале температур от 25 до 1105°C . Использовались порошки гидрида титана одной партии, представляющие собой однофазные материалы с содержанием водорода $4,01$ масс. %. Установлено, что устойчивость порошков гидрида титана к высокотемпературному окислению на воздухе является сравнительно невысокой. Внедрение кислорода в решетку гидрида титана начинается при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$ и сопровождается образованием на поверхности слоя из оксигидрида титана. На последних стадиях окисления образуется оксид TiO_2 и скорость реакции лимитируется диффузией кислорода через слой TiO_2 . Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что небольшие количества кислорода ($\sim 2\text{--}3$ масс. %), растворенного в гидриде титана, стабилизируют его решетку.

В работе [45] показано, что пленка оксида титана, сформированная на поверхности порошка гидрида титана во время отжига в кислородосодержащей атмосфере, является эффективным диффузионным барьером, препятствующим диффузии водорода и существенно повышающим температуру начала его термодесорбции из гидрида металла. Согласно данным термогравиметрического анализа, величины смещения температурных пиков термодесорбции водорода из предварительно окисленных в интервале температур от 480 до 520°C порошков гидрида титана могут достигать 50°C относительно исходного неокисленного гидрида титана [40].

2. Нитридные покрытия

При взаимодействии титана с азотом образуется нитрид TiN_x ($x = 0,58 \div 1,00$) и твёрдые растворы на основе α -, β - и TiN -фаз с широкими областями гомогенности. Нитридный слой и α -слой растут значительно медленнее, чем азотированный β -слой. Чем больше β -фазы в структуре сорбента при температуре азотирования, тем больше глубина азотированного слоя, так как скорость диффузии азота в β -фазе существенно больше, чем в α -фазе. Нитрид титана характеризуется следующими свойствами: параметр решётки – $0,424$ нм, рентгенографическая плотность $5,39$ г/см³, микротвёрдость – $2 \cdot 10^4$ МПа, тем-

температура плавления – 2949 °С, теплопроводность – 0,046 кал/(см·с·°С), коэффициент термического расширения $9,35 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ (20 °С), цвет золотисто-жёлтый [46].

Коэффициенты диффузии (в см²/с) азота в α -, β -титане и нитриде титана в диапазоне температур 900–1500 °С описываются уравнениями [13]:

$$D_{\alpha} = 1,2 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-190000/RT);$$

$$D_{\beta} = 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-142000/RT);$$

$$D_{\text{TiN}} = 5,4 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-218000/RT);$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, T – температура в К.

Известно, что плёнка нитрида титана толщиной несколько мкм эффективно (на порядок и более) снижает водородную проницаемость металлов [18, 20, 47, 48], т. е. может решить проблему повышения термической стойкости гидридов титана.

Заметное взаимодействие титана с азотом наблюдается при температуре 800 °С и выше [49], что неприемлемо для технологии изготовления мишеней нейтронных генераторов [2]. Однако экспериментально установлено, что добавка к азоту газообразного фтористого водорода в количестве нескольких % массовых обеспечивает существенное ускорение внедрения азота в металл [50]. При этом, например, коэффициент диффузии газообразного азота в титан повышается на 4–5 порядков, а при заданных времени выдержки и толщине нитридного слоя температура азотирования в случае добавки фтора может быть снижена на несколько сотен градусов. Использование фтористого водорода для низкотемпературного нитрирования гидридов титана может оказаться перспективным направлением и требует экспериментальной проверки.

В работе [31] показано, что азот при температурах выше 530 °С является более эффективным ингибитором реакции взаимодействия титана с водородом, чем кислород и вода. Азот диссоциативно адсорбируется на чистой титановой поверхности, формируя поверхностный пассивирующий слой. После выдержки титана в среде азота при повышенных температурах абсорбционная ёмкость титана снижается на 20–30 %. Абсорбция водорода уменьшается линейно со временем выдержки в азоте.

В работе [51] приведены результаты исследования взаимодействия образцов пористого титана (расчётная пористость 28 %) с аммиаком. Предварительная обработка образцов – вакуумный отжиг при температуре 500 °С. Температурный режим испытаний образца: нагрев от 20 до 200 °С со скоростью 10 °С/мин, далее выдержка при температуре 200 °С в течение 1 часа, после чего на образец через осушитель напускался аммиак NH₃ из 20-ти процентного водного раствора до давления $5 \cdot 10^{-5}$ Па. В результате исследования установлено, что при взаимодействии аммиака с титаном идёт преимущественное образование нитридной фазы.

В работе [52] приведены результаты исследований азотирования гидрида титана при повышенных температурах. Объектом исследования был порошок гидрида титана состава TiH_{1,89} с начальным размером частиц 0,5–1 мм и удельной поверхностью 0,1 м²/г, подвергнутый размолу в планетарной мельнице в течение 1 часа в атмосфере азота (после размолы гидрид титана имел состав TiH_{1,63} и удельную поверхность 8 м²/г). Порошок диспергированного

гидрида титана азотировали в потоке азота в течение 1 часа при температурах 300, 400, 500 и 600 °С. После азотирования гидрида титана при температуре 300 °С рентгенофазовым анализом зафиксировано появление в гидриде титана незначительных количеств фаз нитрида титана TiN и оксида TiO₂ с одновременным снижением содержания водорода в гидриде. Гидрид титана полностью превратился в нитрид титана после азотирования при температурах 500–600 °С. Однако после азотирования гидрида титана при температуре 500 °С порошок уже практически не содержал водорода. К недостатку эксперимента можно отнести то, что в процессе азотирования одновременно происходило и окисление гидрида титана, что препятствовало внедрению азота в гидрид титана и вероятнее всего снизило содержание нитридной фазы в гидриде титана.

3. Карбидные и оксикарбидные покрытия

Карбиды ряда неорганических материалов – кремния, бора обладают уникально низкой проницаемостью для водорода [19]. Установлено, что плёнка карбида титана толщиной 6–8 мкм снижает проницаемость трития в стали в 3,2 раза [19].

Карбид титана характеризуется следующими свойствами: параметр решётки – 0,4328 нм, рентгенографическая плотность 4,91 г/см³, микротвёрдость – 2,9·10³ МПа, температура плавления – 3067 °С, теплопроводность – 0,05 кал/(см·с·°С), коэффициент термического расширения 7,4·10⁻⁶ град⁻¹ (20 °С), цвет серый [46].

В зависимости от условий синтеза карбида титана имеют состав – TiC_{0,6–1,0}. Температура сравнительно быстрого роста карбида титана по реакции Ti(TiH₂)+C→TiC составляет не менее 1700 °С [46], что естественно неприемлемо для технологии изготовления мишеней нейтронных генераторов.

Коэффициенты диффузии (в см²/с) углерода в α-, β-титане описываются уравнениями [53]:

$$D_{\alpha} = 5,06 \cdot \exp(-43500/RT);$$

$$D_{\beta} = 3,18 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-18900/RT);$$

где R = 1,987 кал/(моль·К), T – температура в К.

При температурах выше 1000 °С титан активно взаимодействует с углеводородами (метан CH₄, этан C₂H₆ и др.) с образованием карбида титана TiC и водорода. При взаимодействии титана с двуокисью углерода CO₂ в интервале температур от 675 до 750 °С на поверхности образуется оксидная плёнка и растворы кислорода в титане, а углерод частично осаждается на поверхности и частично диффундирует в оксид и титан. Микротвёрдость поверхностного слоя достигает 1,2·10³ МПа [13].

Взаимодействие тонкоплёночного титана с оксидами углерода детально изучалось М. Е. Malinowski. В работе [54] им показано, что при комнатной температуре после экспозиции плёнки титана в среде CO коэффициент диффузии дейтерия в титан снижается в 20 раз. По данным работы [55] отношение Оже-спектров C/O составило 1,3 после экспозиции тонкоплёночного титана в CO и 0,58 – после экспозиции в CO₂.

В работе [56] приведены результаты исследования взаимодействия предварительно отполированных и отожжённых в вакууме при температуре 800 °С образцов чистого титана с двуокисью углерода при давлениях от $6 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ Па. В интервале температур от 750 до 1050 °С кинетика взаимодействия титана с двуокисью углерода описывается линейным законом. Концентрация углерода составила 110; 165; 255; 225 мг/г после нагрева образцов при температурах 840, 870, 930 и 985 °С соответственно, а отношение числа атомов кислорода к числу атомов углерода составило 3–4. При этом на поверхности образцов не были обнаружены ни карбиды, ни оксиды титана, а только твёрдые растворы кислорода и углерода в титане.

В работе [57] изучено влияние параметров углерод-кислородсодержащей среды на структурно-фазовое состояние диффузионных покрытий на титане, определены параметры насыщающей среды и условия получения диффузионного покрытия карбоксидного покрытия. Исследования проведены на плоских образцах толщиной 1 мм из технически чистого титана ВТ1-0. Температурный диапазон исследований от 900 до 1000 °С, время получения диффузионного покрытия от 1 до 23 часа. Обработку проводили в графитовом тигле в среде воздуха при парциальных давлениях кислорода от $2 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^4$ Па. Авторы описывают кинетику формирования карбоксидного покрытия следующим образом. На начальном этапе обработки (нагрев до температуры 950 °С, выдержка 1 час) взаимодействие титана с углерод-кислородсодержащей средой приводит к образованию на его поверхности оксидной плёнки, что вызвано большим сродством титана к кислороду, чем к углероду. С насыщением титана кислородом в поверхностном слое возникает градиент его концентраций, который является движущей силой начала процесса растворения плёнки (через образование низших оксидов титана), провоцируя отвод кислорода в глубину матрицы и формирование диффузионного подслоя – твёрдого раствора кислорода в титане. После обработки в течение 1 часа покрытие кроме оксидной фазы содержит и карбидные соединения. Перенос углерода к металлической поверхности осуществляется по кислородному механизму монооксидом углерода. Присутствующие в поверхностном слое изоморфные соединения – монооксид титана и карбид титана формируют тройное соединение – карбоксид титана. Время его формирования от 1 до 5 часов. Повышение температуры обработки активизирует процессы фазообразования в поверхностном слое. Уменьшение температуры обработки до 850 °С и ниже не приводит к получению сплошной плёнки, образуются только островки тройного соединения. При парциальном давлении кислорода от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^4$ Па карбоксидное соединение уже не образуется ни в поверхностном слое, который состоит из оксидной и карбидной фаз, ни в глубоком диффузионном подслое. С увеличением парциального давления кислорода более $1 \cdot 10^4$ Па доминирует процесс окисления титана с образованием поверхностной оксидной плёнки.

Литературных данных по взаимодействию углеводородов и углерод-кислородсодержащих сред с гидридом титана при повышенных температурах не найдено. Однако результаты исследований, выполненные на металлическом титане, позволяют сделать предположение, что это направление иссле-

дований может быть перспективным в плане повышения термической стойкости гидрида титана.

Выводы

Приведенные в литературе результаты многочисленных экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что оксидные покрытия повышают термическую стойкость гидрида титана. Внедрение кислорода в решетку гидрида титана начинается при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$. Оксидирование порошкового гидрида титана повышает температуру пика термодесорбции водорода до 50°C относительно исходного неокисленного гидрида титана.

Сведения о термической стойкости тонкоплёночного гидрида титана с оксидным покрытием, сформированным при относительно низких температурах ($200\text{--}300^\circ\text{C}$), в литературе отсутствуют.

Нитридные и карбидные соединения металлического титана являются эффективным барьером для проницаемости водорода. Газофазные нитридные и карбидные покрытия на поверхности металлического титана получают лишь при сравнительно высоких температурах, что в ряде случаев неприемлемо для технологии изготовления мишеней нейтронных генераторов. Возможность формирования тонких сплошных газофазных нитридных, карбидных или оксикарбидных покрытий на поверхности гидрида титана при температуре $200\text{--}300^\circ\text{C}$ в литературе не отражена. Одним из возможных путей формирования нитридных покрытий на поверхности гидрида титана представляется использование аммиака или азота с добавкой фтористого водорода. Возможным путём формирования газофазных карбидных и оксикарбидных покрытий представляется использование углеводородов и оксидов углерода.

При выборе покрытий, повышающих термическую стойкость гидрида титана, и технологии их создания необходим комплексный подход, принимающий во внимание сплошность, элементный и фазовый состав покрытия, технологические и конструктивные ограничения при его формировании.

Список литературы

1. Александрович Э.-Г., Соковишин В. А. Низковольтные генераторы (обзор). ПТЭ. №5, 1961, с. 7–25.
2. Гаврилов П. И., Стеньгач А. В., Куропаткин В. Г. и др. Исследование процесса изготовления тритиевых мишеней для нейтронных генераторов. В сб. «Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях», г. Саров, 1999, с. 75–77.
3. Гулько В. А., Ключников А. А., Коломиец Н. Ф., Михайлов Л. В., Шиканов А. Е. Ионно-вакуумные приборы для генерации нейтронов в электронной технике. Киев: Техника, 1998, 136 с.
4. Вишневский И. Н., Коломиец Н. Ф., Коваленко А. В. Опыт создания и применения метало-тритиевых структур. Наука та інновації, т. 1, № 3, 2005, с. 88–91.
5. Falabella S., Tang V., Ellsworth J. L., Mintz J. L. Protective overcoatings on thin-film titanium targets for neutron generators. J. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 736 (2014), p. 107–111.

6. Monnin C., Ballanger A., Sciore E. et al. Characterization of deuteride titanium targets used in neutron generators. *J. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, A 453 (2000), p. 493–500.

7. Фор К., Бах П., Бернаде А., Клюзо С. и др. Применение запаянных трубок в установках для генерирования нейтронов. Перевод с французского языка Foure C. et al. *Tubes scelles generateurs de neutrons. Le vide, les couches minces*, 1982, v. 37, № 212, pp. 207–299. Всесоюзный центр переводов научно-технической литературы и документации, Перевод №Д-35028, Москва, 1982, 131 с.

8. Азарх М., Гаврилов П. И., Орлова И. И., Павловская И. Г., Фунин В. И., Юрьева Н. Д. Некоторые физико-химические свойства гидридов металлов (Ti, Zr, Hf, Th, Pd, Sc, Er). Препринт 77-2001, г. Саров, 2001.

9. Фадеев В. Н., Ижванов Л. А. Давление диссоциации в системе титан-водород. *Металлы*, № 1, 1986, с. 66–68.

10. Голубков А. Н., Юхимчук А. А. Способ обработки гидрида титана. Патент РФ № 2466929, 2011.

11. Голубков А. Н. Влияние некоторых технологических факторов на термическую стойкость гидрида титана. Сборник трудов Международной школы «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами INISM'10», г. Воронеж, 2010г., Изд-во ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, 2011, с. 158–173.

12. Окисление металлов, т. 2, М.: Металлургия, 1969, 213 с.

13. Колачёв Б. А., Садков В. В., Талалаев В. Д., Фишгойт А. В. Вакуумный отжиг титановых конструкций. М.: Машиностроение, 1991, 217 с.

14. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1965, 428 с.

15. Пульцин Н. М. Взаимодействие титана с газами. М.: Металлургия, 1969, 217 с.

16. Пешков В. В., Рыжиков Ф. Н., Воронцов Е. Н. О кинетике растворения оксидных плёнок в титане. *ЖФХ*, 1985, т. 59, вып. 5, с. 1244.

17. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металла. М.: Металлургия, 1976, 472 с.

18. Manchester F. D., Khatamian D. Mechanisms for activation of intermetallic hydrogen absorbers. *Material Science Forum*, v. 31, 1988, p. 261–298.

19. Causey R. A., Karnesky R. A., Marchi C. S. Tritium Barriers and Tritium Diffusion in Fusion Reactors, *Comprehensive Nuclear Materials*, 4 (2012) p. 511–549.

20. Быстрицкий В. М., Вошедченко Б. М., Грановский В. Б. и др. Исследование водородопроницаемости защитных покрытий жаропрочного сплава ЭИ698. Препринт ОИЯИ Р13-91-128; 1991; 16 с.

21. Габис И. Е., Денисов Е. А., Курдюмов А. А. и др. Проникновение водорода через тонопленочные покрытия. Сборник докладов Второго международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, INISM-04», Изд-во ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, 2005, с. 45–61.

22. Фром Е., Гёбхард Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980, 712 с.

23. Лазарев В. Б., Соболев В. В., Шаплыгин И. М. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983, 239 с.

24. Физико-химические свойства окислов. Справочник под ред. Самсонова Г. В. М.: Металлургия, 1978, 471 с.

25. Yamanaka S., Fujita Y., Uno M., Katsura M. Influence of interstitial oxygen on hydrogen solubility in metals, *J. of Alloys and Compounds* 293–295, 1999, p. 42–51.
26. Yamanaka S., Nishizaki T., Uno M., Katsura M. Hydrogen dissolution into zirconium oxide. *J. of Alloys and Compounds* 293–295 (1999), p. 38–41.
27. Агеев В. Н., Афанасьева Е. Ю., Потехина Н. Д. Кинетика окисления тонких плёнок титана, выращенных на поверхности вольфрама. *Физика твёрдого тела*, 2004, т. 46, вып. 8, с. 1498–1503.
28. Gang L., Bernasek S. L., Schawartz J. Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water. *Surface science*, 458 (2000), p. 80–90.
29. Gemelli E., Gamargo N. H. Oxidation kinetics of commercially pure titanium. *Revista material*, v. 12, N 3, 2007, p. 525–531.
30. Францевич И. Н., Тикуш В. Л., Русаков Г. В., Гаевская Л. А. и др. Низкотемпературное окисление титана в разряжённом молекулярном и атомарном водороде. Получение и свойства тонких плёнок, Киев, В сб. ИПМ, М/26420, № 6, 1979, с. 42–45.
31. Filimonova I. N., Yuschenko V. V., Smirnov A. V. et al. Deactivation of titanium during temperature-induced hydrogen absorption-desorption cycling. Effects of water, oxygen and nitrogen traces. *J. of Alloys and Compounds* 390 (2005), p. 144–154.
32. Fromm E., Wulz H. G. Effect of oxygen surface contamination on the hydrogen absorption kinetics of metal films studied by a modified volumetric Wagener method. *J of Less-Common Metals*, 101, 1984, p. 469–479.
33. Мюллер В., Блэкледжа Д., Либовица Д. Гидриды металлов. Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1973, 429 с.
34. Jimenez C., Garcia-Moreno F., Pfretzschner B. et al. Decomposition of TiH_2 studied in situ by synchrotron X-ray and neutron diffraction. *Science Direct, Acta Materialia* 59 (2011) p. 6318–6330.
35. Гаврилов П. И., Изгородин В. М., Кириллов Г. А. и др. Твёрдые тритий содержащие слои в мишенях для ЛТС. В сб. «Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях», г. Саров, 1999, с. 98–102.
36. Кост В. Е., Кузнецов Н. Т., Подурец Л. Н. и др. Влияние условий получения и хранения гидридов на превращения в гидридных системах. В сб. *Химия неорганических гидридов*. М.: Наука, 1990, с. 234–249.
37. Burrell M. G. Surface Characterization of Titanium Deuteride Gas-Phase and Solution-Phase Oxidation Processes. Ph. D. Dissertation, University of Arizona, USA, 1984, 346 p.
38. Asavavisithchai S., Lopez V. H., Kennedy A. R. Non-Isothermal Decomposition of As-Received and Oxidised TiH_2 Powders. *Materials Transactions*, v. 48, N 10 (2007), p. 2712–2714.
39. Mizuno Y., King F. K., Yamauchi Y., Homma et al. Temperature dependence of oxide decomposition on titanium surfaces in ultrahigh vacuum, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 20 (2002), p. 1716–1721.
40. Kennedy A. R., Lopez V. H. The decomposition behavior of as-received and oxidized TiH_2 foaming-agent powder, *Mater. Sci. and Eng. A* 357 (2003) p. 258–263.
41. von Zeppelin F., Hirscher M., Stanzick H., Banhart J. Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals. *Composites Science and Technology* 63 (2003) p. 2293–2300.

42. Царёв М. В., Мокрушин В. В., Стеньгач А. В. Исследование процесса окисления порошка гидроксида титана методом контроля его электрического сопротивления. В сб. докладов 4^й Международной Школы молодых учёных и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM – 08 JUNIOR», Изд-во ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров, 2009, с. 339–343.

43. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводимость в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975, 400 с.

44. 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, Nos. ½, p.177–189.

45. Matijasevic-Lux B., Banhart J., Fiechter S. et al. Modification of titanium hydride for Improved Aluminum Foam Manufacture, *Acta. Materialia*, 54 (2006), p. 1887–1900.

46. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974, 294 с.

47. Ткачев В. И., Пахмурский В. И. и др. Выбор тонкопленочных защитных покрытий. Сборник материалов IV Всесоюзного совещания «Водородопроницаемость материалов с защитными покрытиями», г. Калининград, 1984, с. 21–23.

48. Перевозчиков В. В., Юхимчук А. А., Ганчук Н. С. и др. Тритиевая мишень высокого давления. ПТЭ, 1999, № 1, с. 28–33.

49. Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. М.: Metallurgia, 1973, 399 с.

50. Костиков В. И.; Нечаев Ю. С.; Кульга Г. Я. Способ нанесения защитных диффузионных покрытий на изделия из металлов и сплавов. Патент РФ № 2198955, 2003 г.

51. Петров В. С., Быков Д. В., Комкова А. А. Сравнение гетерных сплавов на основе титана. Вакуумная техника и технология, 2005, т. 15, № 3, с. 247–249.

52. Савяк М. П., Людвинская Т. А., Тимофеева Л. П. и др. Влияние механической активации гидроксида титана на его взаимодействие с азотом и кислородом. *Наноструктурное материаловедение*, № 1, 2008, с. 73–80.

53. Дергунова В. С., Левинский Ю. В., Шуршаков А. Н., Кравецкий Г. А. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М.: Metallurgia, 1974, 286с.

54. Malinowski M. E. Deuteriding of thin titanium films: the effect of carbon monoxide surface contamination // *J. of Nuclear Materials* 63 (1976), p. 386–391.

55. Malinowski M. E. Clean and contaminated TiD₂ films: Fabrication and Auger spectra // *J. Vac. Technol.* 15(1), Jan./Feb., 1978, p. 39–43.

56. Simon D., Legma B. Reaction of titanium with carbon dioxide under low pressure. *Titanium 80: Science and Technology. Proc. 4th Intern. Conf.*, Kyoto, Japan, 1980, vol. 4, p. 2853–2858.

57. Гурын С. В., Погрелюк И. Н., Федирко В. Н. Закономерности формирования карбоксидных покрытий на титане. Упрочняющие технологии и покрытия, 2007, № 1, с. 26–29.