

Модифицирование поверхности гидрида титана боросиликатом натрия

**В. И. Павленко, Г. Г. Бондаренко, О. В. Куприева,
Р. Н. Ястребинский, Н. И. Черкашина**

Рассмотрена возможность модифицирования гидрида титана путем нанесения на его поверхность кремнийорганического олигомера и борной кислоты химическим методом из водных растворов. Для получения на поверхности гидрида титана активных центров, на которых возможно закрепление боросодержащих веществ — оксида бора, использован кремнийорганический активатор на основе метилсиликоната натрия, растворимый в воде и способный создавать на поверхности гидрида титана гидролитически стабильную систему связей. Изучены электрокинетические свойства поверхности гидрида титана до и после модифицирования. Проведены рентгенофазовые и электронно-микроскопические анализы полученного боросиликатного покрытия на поверхности TiH_2 .

Ключевые слова: нейтронная защита, гидрида титана, активатор, модификатор, ξ -потенциал.

Введение

Известно, что одним из перспективных материалов для нейтронной защиты являются гидриды переходных металлов.

Интерес к изучению гидридов металлов связан с расширением области их применения в современной энергетике, и в особенности — с перспективами их использования в будущем. Создание термостабильных замедлителей для ядерных энергетических установок, решение задач эффективного извлечения, хранения и транспортировки водорода, диффузия водорода через стенку разрабатываемых термоядерных реакторов, водородное охрупчивание металлических конструкций — все эти и другие проблемы требуют глубокого понимания природы гидридных систем [1–3].

В этом плане предпочтительнее гидриды металлов, обладающие значительным диапазоном температурной стабильности (до 600–800 °С). Особое место занимает гидрид титана, в котором содержание атомов водорода в 1 см³ металла максимально и составляет $9,2 \cdot 10^{22}$, уступая только гидриду ванадия $11,4 \cdot 10^{22}$ [4].

Для заполнения пустот и зазоров между изделиями радиационно-защитного назначения при

монтаже используют материал в виде крошки гидрида титана (КГТ). Будучи хорошим заполнителем, крошка имеет существенный недостаток. В ее составе присутствует до 5 % мелкой пылевидной фракции (менее 0,2 мм), которая является пожаро- и взрывоопасной, а также служит основным источником выделения водорода при высоких рабочих температурах эксплуатации. Кроме того, при транспортировке, затаривании и изготовлении смеси количество мелкой фракции может увеличиваться.

Разработанная ОАО “ВНИИНМ” по техническому заданию ОАО “НИКИЭТ” опытно-промышленная технология получения гидрида титана в виде сферических гранул (дуби) диаметром ~0,2–2,5 мм (дубь гидрида титана (ДГТ)) позволяет исключить этот недостаток и упростить процесс монтажа защиты. ДГТ можно использовать как заполнитель для беззусадочной смеси, как компонент заливочного материала для заполнения конструкций защиты сложной конфигурации и для изготовления блоков.

Проведенные исследования показали, что ДГТ более прочен, не имеет микротрещин, не растрескивается в процессе работы и не образует мелкой взрывоопасной фракции.

Одно из направлений работ по разработке технологии получения изделий на основе ДГТ —

исследование методов и режимов модификации поверхности ДГТ для повышения ее термической стабильности при высоких температурах и защиты титана от окисления. Известен ряд материалов, которые при модифицировании заметно улучшали свои свойства, а модификаторы оказывали защитный эффект, несмотря на низкую концентрацию [5 – 9].

Цель работы — исследование возможности модифицирования гидроксида титана путем нанесения на его поверхность кремнийорганического олигомера и борной кислоты химическим методом из водных растворов.

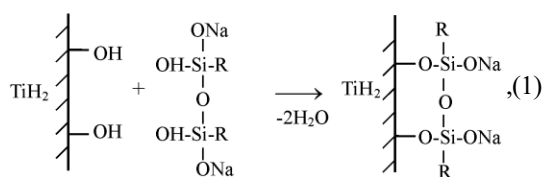
Методика эксперимента

В работе использовали ДГТ, разработанную ОАО “ВНИИНМ” по техническому заданию ОАО “НИКИЭТ”. Материал имел гладкую сферическую поверхность без трещин и сколов. Содержание водорода в материале составляло 3,15 до 3,60 масс. %, что соответствует формуле TiH_2 . Плотность дробы, определенная методом гидростатического взвешивания, составляла 3,8 г/см³.

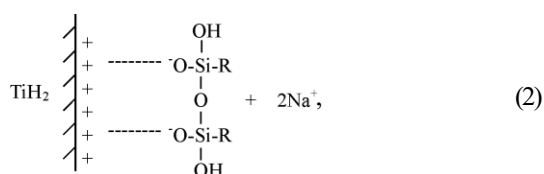
Для создания на поверхности гидроксида титана активных центров, на которых возможно закрепление боросодержащих веществ, например, оксида бора, использован кремнийорганический активатор на основе метилсиликоната натрия (МСН), растворимый в воде и способный создавать на поверхности гидроксида титана гидролитически стабильную систему связей.

Можно предположить следующие модели взаимодействия гидроксида титана с органосиликатным активатором — МСН и последующей обработкой активированного гидроксида титана водным раствором борной кислоты:

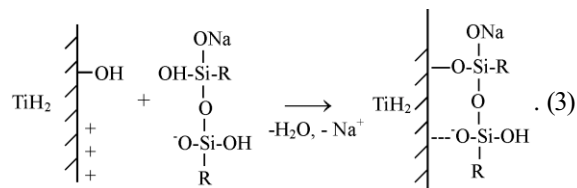
а) взаимодействие МСН с гидроксильными группами поверхности гидроксида титана:



б) электростатическое притяжение:



или суммирующее действие:



Образующиеся в результате реакций (1) – (3) длинноцепочечные молекулы способны экранировать большие участки поверхности гидроксида титана.

Изменение электрокинетического ξ -потенциала поверхности гидроксида титана проводили с использованием лазерного дифрактометра Microtrac Zetatracs. Диапазон показаний размеров частиц от 0,0008 до 6,5 мкм, диапазон измерений размеров частиц от 0,2 до 1 мкм; пределы допускаемой относительной погрешности измерения среднего диаметра частиц ± 20 %.

Для установления фазового состава, структуры и морфологии покрытий на основе борной кислоты и олигомерного боросиликата натрия использовали рентгенофазовый, ИК-спектроскопический и электронно-микроскопический методы анализа.

Результаты и их обсуждение

Изучение электрокинетических свойств поверхности гидроксида титана представляет интерес, так как заряд поверхности может оказывать влияние на взаимодействие модификатора с подложкой и его закрепление.

Электрокинетический потенциал поверхности гидроксида титана в дистиллированной воде положителен (рис. 1). Электрокинетический потенциал уменьшается при увеличении pH, переходя от положительного значения к отрицательному. Таким образом, заряд поверхности дробы определяется концентрацией ионов H^+ и OH^- .

Изучена адсорбция МСН в зависимости от pH среды (рис. 2). Адсорбция МСН растет с увеличением концентрации МСН и pH раствора. В кислой среде адсорбция МСН отсутствует. Заметное поглощение МСН поверхностью гидроксида титана наблюдается при значении pH, большем 6. Взаимодействие МСН с поверхностью гидроксида титана обусловлено как силами электростатического взаимодействия (физическая адсорбция), так и хемосорбцией через гидроксильные группы поверхности гидроксида титана и молекул МСН.

Повышение концентрации МСН (рис. 3) вызывает снижение электрокинетического потенциала гидроксида титана от величины +52,5 до +38,4 мВ при концент-

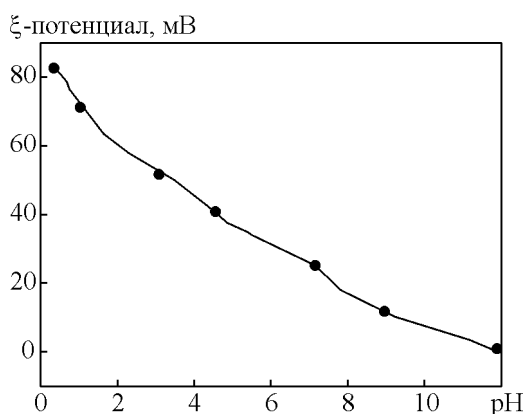


Рис. 1. Изменение электрокинетического ξ -потенциала поверхности гидрида титана в зависимости от pH водного раствора.

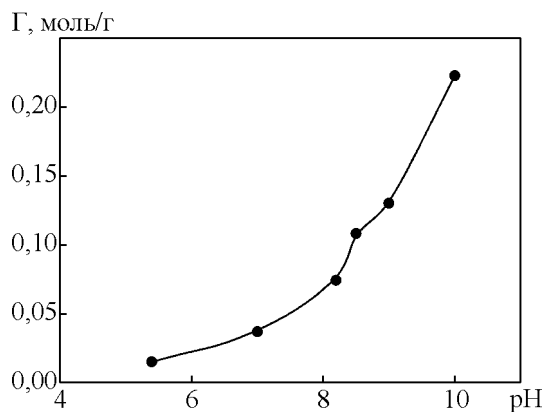


Рис. 2. Зависимость адсорбции Γ МСН из водных растворов на поверхности гидрида титана от pH среды.

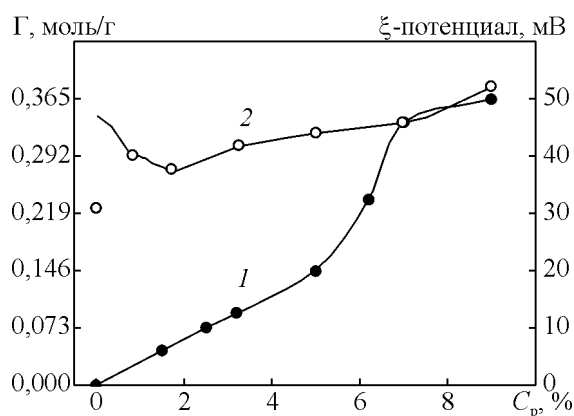


Рис. 3. Изотермы адсорбции Γ МСН из водных растворов на гидриде титана (1) и изменение ξ -потенциала поверхности (2) в зависимости от концентрации МСН.

рации МСН в монослой 7,5 мг/г. Точка излома на кривой зависимости $\xi = f(C_p)$ соответствует завершению формирования адсорбционного монослоя МСН на поверхности гидрида титана.

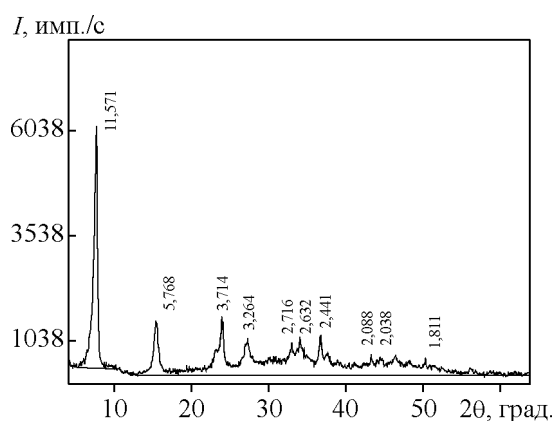


Рис. 4. Дифрактограмма боросиликатного покрытия, термообработанного при 500 °С (1 ч).

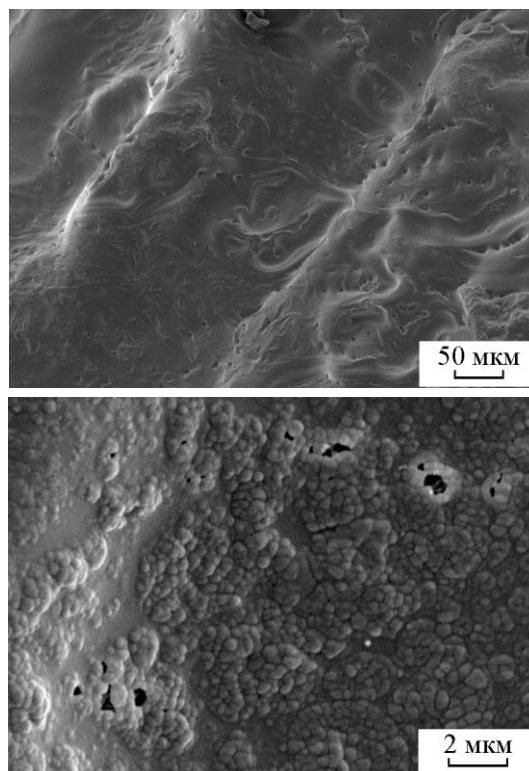


Рис. 5. РЭМ микроструктура боросиликата натрия (300 °С, 1 ч).

Исследована структура комбинированного покрытия на основе боросиликатного олигомера, термообработанного при температуре 500 °С.

Для комбинированного покрытия на основе борной кислоты (модификатор) и полиметилсилоксоната натрия (активатор), термообработанного при 500 °С в течение 1 ч наблюдается интенсивное химическое взаимодействие, приводящее к кристаллизации продукта реакции — боросиликата натрия (рис. 4, табл. 1).

Таблица 1

Рентгенометрическая характеристика боросиликатного покрытия, термообработанного при 500 °С, 1 ч
(в базе "Crystallographica Search-Match", СИПА, номер спектра №12-425)

Угол, 2θ, град.	Площадь отражения, отн. ед.	Интенсивность отражения, имп./с	Полуширина отражения, Å	Межплоскостное расстояние, d, Å	Интенсивность отражения, %
7,640	975,558	5642	0,5300	11,5710	100,00
15,360	512,421	1289	0,6750	5,7683	22,85
23,100	410,545	565	1,1000	3,8501	10,01
23,960	399,732	1364	0,5850	3,7138	24,18
27,320	277,046	868	0,8850	3,2642	15,38
32,980	203,615	778	0,6300	2,7158	13,79
34,061	457,878	842	0,6950	2,6321	14,92
34,661	211,013	602	0,4250	2,5879	10,67
36,821	256,796	962	0,5900	2,4409	17,05
37,701	250,865	533	0,6100	2,3859	9,45
43,341	209,708	495	0,7100	2,0876	8,77
44,461	312,450	430	1,3000	2,0376	7,62
46,501	299,853	474	1,3100	1,9529	8,40
50,381	69,087	412	0,4050	1,8112	7,30

Кристаллическая фаза данного покрытия представлена рефлексами с $d = 11,5710; 3,7138; 5,7683; 2,4409$ Å. Согласно базе данных "Crystallographica Search-Match" в данной системе синтезируется боросиликат натрия NaBSi_3O_8 триклинной сингонии ($a = 7,85; b = 12,38; c = 6,81$ Å), который имеет строение силиката каркасного типа. Особенностью данного класса силикатов является наличие внутренних полостей и входных окон, в которых могут абсорбироваться молекулы диаметром 0,1–0,3 нм [10].

ИК-спектр синтезируемого боросиликата натрия состоит из множества узких полос с острыми пиками, образовавших сложные и в основном асимметричные контуры в областях 750–400, 200–1250, 2400–2250, 4000–3450 см^{-1} ; области 1250–700, 2940–2450 и 2940–3450 см^{-1} диффузные, но не сильно уширены [11]. Такой характер спектра указывает на хорошо сформированную кристаллическую структуру вещества и наличие в ней аморфной матрицы силиката.

Анализ РЭМ микроструктур боросиликата натрия, полученного при термообработке соответствующей шихты при 300 °С свидетельствует о плотной упаковке олигомерных молекул боросиликата натрия с размерами 0,10–0,25 мкм (рис. 5).

Выводы

Разработан способ создания на поверхности гидрида титана активных центров, на которых возможно закрепление боросодержащих веществ, например, оксида бора. В качестве кремнийорганического активатора использован МСН, растворимый в воде и способный создавать на поверхности

гидрида титана гидролитически стабильную систему связей.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ № 1300 от 3 марта 2014 года.

Литература

1. Власенко Н.И., Коротенко М.Н., Литвиненко С.И. Экспериментальные исследования нейтронно-защитных свойств гидридов с повышенным содержанием водорода. Ядерная та радіаційна безпека, 2010, № 3 (т. 47), с. 16–17.
2. Рябец А.Н., Богомаз А.В., Березенко Л.Е. Исследование процесса наводороживания титана губчатого в опытно-промышленных установках. Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні, 2010, № 1, с. 85–89.
3. Бережко П.Г., Тарасова А.И., Кузнецов А.А. и др. Гидрирование титана и циркония и термическое разложение их гидридов. International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology — Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" АЭЭ, 2006, № 11 (43), с. 47–56.
4. Mueller W. M. Titanium hydrides, in Metal Hydrides. Editors: Mueller W. M., Blackledge J. P., Libowitz G. G. New York – London: Academic Press. 1968. P. 336–383; перевод на русский язык: Мюллер В.М. Гидриды титана. Гидриды металлов. Перев. с англ. М.: Атомиздат, 1973, 432 с.
5. Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Тарасов Д.Г., Едаменко О.Д. Гамма-модифицирование радиационно-защитного фторопластового композита авиационно-космического назначения. Перспективные материалы, 2013, № 1, с. 13–18.
6. Павленко В.И., Новиков Л.С., Бондаренко Г.Г., Черник В.Н., Гайдар А.И., Черкашина Н.И., Едаменко О.Д. Экспериментальное и физико-математическое модели-

- рование воздействия набегающего потока атомарного кислорода на высоконаполненные полимерные композиты. Перспективные материалы, 2012, № 4, с. 92 – 98.
7. Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Лебедев Л.Л., Прозоров В.В. Морфология и фазовый состав защитных покрытий на углеродистой стали, обработанной в нитратных растворах. Перспективные материалы, 2013, № 2, с. 31 – 35.
 8. Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Черкашина Н.И., Едаменко О.Д. Влияние вакуумного ультрафиолета на микро- и наноструктуру поверхности модифицированных полистирольных композитов. Перспективные материалы, 2013, № 3, с. 14 – 19.
 9. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И. Модифицированные железоксидные системы — эффективные сорбенты радионуклидов. Перспективные материалы, 2013, № 5, с. 39 – 43.
 10. Медведев Е.Ф. Водородная проницаемость силикатных и боросиликатных стёкол: основы феноменологии, золь-гель синтез и анализ компонентов шихт: Монография. Саров: ФГУП “РФЯЦ-ВНИИЭФ”, 2009, 364с.
 11. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972, 459 с.
- References**
1. Vlasenko N.I., Korotenko M.N., Litvinenko S.I. Eksperimentalnye issledovaniya neytronno-zashchitnykh svoystv gidridov s povyshennym soderzhaniyem vodoroda [Experimental studies of neutron-protective properties of hydrides with high hydrogen content]. *Yaderna ta radiatsiyna bezpeka* (In Ukr.) — *Nuclear and radiation safety*. 2010, no. 3, vol. 47, pp. 16 – 17.
 2. Ryabets A.N., Bogomaz A.V., Berezenko L.E. Issledovaniye protsessa navodorozhivaniya titana gubchatogo v opytno-promyshlennyykh ustanovkakh [Study of titanium sponge saturation by hydrogen in pilot plant]. *Novi materiali i tekhnologii v metalurgii ta mashinobuduvanni* (In Ukr.) — *New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering*. 2010, no. 1, с. 85 – 89.
 3. Berezhko P.G., Tarasova A.I., Kuznetsov A.A. i dr. Gidrirovaniye titana i tsirkoniya i termicheskoye razlozheniye ikh gidridov [Hydrogenation of titanium and zirconium and thermal decomposition of their hydrides]. *Mezhdunarodny nauchny zhurnal Alternativnaya energetika i ekologiya AEE – International scientific journal for Alternative energy and ecology AEE*, 2006, no. 11, vol. 43, pp. 47 – 56.
 4. Mueller W. M. Titanium hydrides, in *Metal Hydrides*. Editors: Mueller W. M., Blackledge J. P., Libowitz G. G. New York – London: Academic Press. 1968, pp. 336–383.
 5. Pavlenko V. I., Bondarenko G. G., Tarasov D. G., Edamenko O. D. Gamma modification of radiation resistant fluoroplastic composite. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2013, vol. 4, no. 5, pp. 389 – 393.
 6. Pavlenko V.I., Novikov L.S., Bondarenko G.G., Chernik V.N., Gaidar A.I., Cherkashina N.I., Edamenko O.D. Experimental and physicomathematical simulation of the effect of an incident flow of atomic oxygen on highly filled polymer composites. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2013, vol. 4, no. 2, pp. 169 – 173.
 7. Pavlenko V.I., Bondarenko G.G., Lebedev L.L., Prozorov V.V. Morfologiya i fazovy sostav zashchitnykh pokryty na uglerodistoy stali, obrabotannoy v nitratnykh rastvorakh [Morphology and phase composition of protective coating on carbon steel, processed in nitrate solutions]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials*, 2013, no. 2, pp. 31 – 35.
 8. Pavlenko V.I., Bondarenko G.G., Cherkashina N.I., Edamenko O.D. Vliyaniye vakuumnogo ultrafiolleta na mikro- i nanostrukturu poverkhnosti modifitsirovannykh polistirolynykh kompozitov [Effect of vacuum ultraviolet on micro-and nanostructure of surface-modified polystyrene composites]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials*. 2013, no. 3, pp. 14 – 19.
 9. Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Bondarenko G.G., Yastrebinskaya A.V., Cherkashina N.I. Modifitsirovannye zhelezooksidnye sistemy — effektivnye sorbenty radionuklidov [Modified iron oxide systems — effective radionuclides sorbents]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials*. 2013, no. 5, pp. 39 – 43.
 10. Medvedev Ye.F. Vodorodnaya pronitsayemost silikatnykh i borosilikatnykh styokol: osnovy fenomenologii, zol-gel sintez i analiz komponentov shikht [Hydrogen permeability of silicate and borosilicate glasses: foundations of phenomenology, sol-gel synthesis and analysis of charge components]. Sarov, The All-Russian research institute of experimental physics Publ., 2009, 364 p.
 11. Kiselev A.V., Lygin V.I. Infekrasnye spektry poverkhnostnykh soyedineny [Infrared spectra of surface compounds]. Moscow, Nauka Publ., 1972, 459 p.

Статья поступила в редакцию 3.04.2014 г.

Павленко Вячеслав Иванович — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), доктор технических наук, профессор, директор Института Строительного материаловедения и техноферной безопасности, специалист в области радиационного и космического материаловедения. E-mail: kafix@intbel.ru.

Бондаренко Геннадий Германович — Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики” (г. Москва), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией “Радиационная физика твердого тела”, специалист в области радиационной физики твердого тела, космического материаловедения. E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru.

Куприева Ольга Валерьевна — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), аспирант, специализируется в области силикатных и боросиликатных систем. E-mail: kafnx@mail.ru.

Ястребинский Роман Николаевич — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), кандидат физико-математических наук, доцент, специалист в области радиационно-защитного материаловедения. E-mail: kafnx@mail.ru.

Черкашина Наталья Игоревна — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (г. Белгород), кандидат технических наук, специалист в области космического материаловедения. E-mail: natalipv13@mail.ru.

Surface modification of titanium hydride by borosilicate sodium

**V. I. Pavlenko, G. G. Bondarenko, O. V. Kuprieva, R. N. Yastrebinskii,
N. I. Cherkashina**

Possibility for modifying of titanium hydride by coating of organosilicon oligomer and boric acid on its surface is considered. This procedure was performed by chemical method from aqueous solutions. Silicone-based activator for creation of active centers on titanium hydride surface was used. These active centers were need for binding of boron-containing agents, such as boric oxides. Silicone-based activator on the basis of sodium methylsiliconate was dissolved in water, also it had capability to create a hydrolytically stable bond system on titanium hydride surface. Both before and after modification the electrokinetic properties of titanium hydride surface have been studied. X-ray and electron microscopy analyses of borosilicate coating on TiH_2 surface are presented.

Keywords: neutron shielding, titanium hydride, activator, modifier, ξ -potential.

Pavlenko Vyacheslav — Shoukhov Belgorod State Technological University, Dr.Sci. (Eng), professor. E-mail: kafnx@intbel.ru.

Bondarenko Gennady — National Research University Higher School of Economics (Moscow), Dr.Sci. (Phys-Math), professor. E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru.

Kuprieva Olga — Shoukhov Belgorod State Technological University, a graduate student. E-mail: kafnx@mail.ru.

Yastrebinskii Roman — Shoukhov Belgorod State Technological University, Ph.D. E-mail: kafnx@mail.ru.

Cherkashina Natalia — Shoukhov Belgorod State Technological University, Ph.D. E-mail: natalipv13@mail.ru.