

УДК 546.112:66.91

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАННОГО ТИТАНА, ОБЛУЧЕННОГО НЕЙТРОНАМИ МЕТОДАМИ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ И ТЕРМОЭДС

© 2025 г. Ю. И. Тюрин<sup>а</sup>, \*, В. В. Ларионов<sup>а</sup>, В. А. Варлачев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Инженерная школа ядерных технологий, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: tyurin@tpu.ru

Поступила в редакцию 24.08.2024 г.

После доработки 25.10.2024 г.

Принята к публикации 25.10.2024 г.

Рассмотрена десорбция водорода из гидрированного титана после его облучения тепловыми нейтронами. Исследование проведено методами термостимулированного газовыделения и термоэдс. В ходе ядерных превращений в облучаемом нейтронами титане образуется водород, радиоактивный ванадий  $^{51}\text{V}$ ,  $\gamma$ -активный изотоп  $^{46}\text{Sc}$ ,  $\gamma$ -кванты с энергией от 220 до 1120 кэВ в зависимости от энергии нейтронов. Интенсивность  $\gamma$ -излучения зависит от концентрации водорода, содержащегося в предварительно насыщенном водородом титане. Наличие  $\gamma$ -излучения следует учитывать при создании нейтронной защиты на основе титана. При облучении интерметаллических соединений, предназначенных для накопления и транспортировки водорода, происходит потеря атомов титана и нарушается его первоначальный стехиометрический состав в условиях выхода водорода из зоны облучения. При облучении титана нейтронами наблюдается изменение концентрации водорода в образцах и перераспределение водорода между твердым раствором и гидридными фазами титана.

**Ключевые слова:** титан технический, тепловые нейтроны,  $\gamma$ -кванты, дегазация водорода, ванадий, радиоактивный скандий, термоэдс.

DOI: 10.31857/S1028096025010056, EDN: ABFJIE

### ВВЕДЕНИЕ

Титан и сплавы на его основе используют для накопления водорода, производства корпусных конструкций стационарных и транспортных ядерных энергетических установок, защитных экранов, для обеспечения радиационной безопасности персонала [1, 2]. Титан входит в состав стали  $12\text{Cr}18\text{Ni}10\text{Ti}$ , где наблюдается пластическое течение при растяжении в условиях облучения [3]. Титановые сплавы ПТ-7М и ПТ-3В [3–5] служат для изготовления теплообменного оборудования ядерных установок, контактирующих с водородсодержащими средами, в частности с водой. В реакторах атомных судов применяют парогенераторы, при изготовлении которых используют титановые сплавы ПТ-3В и ПТ-7М [4].

В теплообменных трубах парогенераторов интенсивно поглощается водород [4]. На основе титана изготавливают сверхпроводящие детекторы и детали первой стенки международного термоядерного реактора ITER [6]. Титан применяется в производстве накопителей водорода [3, 7]. Борид титана используют для нейтронной защиты [8–10]. Много работ посвящено анализу добавок различных материалов и их влияния на свойства титановых сплавов [11–21]. Использование водородсодержащих материалов [1, 2, 13] для защиты от нейтронов обусловлено эффективным рассеянием нейтронов на содержащимся в них водороде. Сечение рассеяния тепловых нейтронов водородом составляет 38 барн, а в связанном состоянии в парафине — 80 барн [21]. Для радиа-

ционной защиты применяют температуростойкие гидриды металлов с повышенным содержанием водорода  $(12-15) \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$  ( $\text{TiH}_{3.7}$  содержит Ti — 92.65, H — 7.35 мас. %), включая соединения борида титана [1, 13]. Технический титан ВТ1-0 с ванадием [1, 14] используют как накопитель водорода, а в сочетании с ванадием и хромом — как полупроводник [15].

Титан входит и во многие интерметаллические соединения, применяемые для хранения и транспортировки водорода [16–18]. Системы хранения водорода на основе металлгидридов интересны из-за их высокой объемной емкости, компактности, безопасности [19]. Они могут быть применены для хранения трития в термоядерных реакторах [20]. Вместе с тем высокое содержание водорода приводит к охрупчиванию и разрушению материалов, усугубляемому термоциклированием. Соотнесение защитных и прочностных характеристик материалов, исследование процессов получения материалов с заданными свойствами представляет дополнительную актуальную проблему. Для защиты от нейтронов получают гидриды с повышенным содержанием водорода. Результаты аналитических оценок реакторных и стендовых испытаний показывают, что гидрид титана с повышенным содержанием водорода можно рекомендовать в качестве материала, альтернативного RX-277 [22, 23], для нейтронной защиты в контейнерах.

Титан вводят для термической стабилизации систем Zr–Co, содержащих водород [24]. При гидрировании титана предел насыщения определяется исходя из стехиометрии по реакции  $\text{Ti} + \text{H}_2 = \text{TiH}_2$ . Облучение нейтронами позволяет увеличивать возможности водородного насыщения титана до  $\text{TiH}_4$ . Это вызвано тем, что наличие дефектов в металлах и сплавах оказывает влияние на параметры поглощения нейтронов, возбуждения водородной подсистемы металлов [25–27] и соответствующего перераспределения водорода в материалах. При насыщении металлов дейтерием в ходе электронного облучения изменяется состав дейтеридов металла [27]. Содержание водорода в гидриде титана может достигать  $9.2 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , немного уступая гидриду ванадия  $11.4 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$  [28].

Изотопам титана свойственны многие ядерные реакции взаимодействия с нейтронами при облучении [29]. Химический состав природного (технического) титана меняется, например, за счет реакции типа  $^{46}\text{Ti}(n,p)^{46}\text{Sc}$ . Содержание изотопа  $^{46}\text{Ti}$  8.05 мас. %. Период полураспада  $^{46}\text{Sc}$  83.8 суток [29]. Изотоп  $^{46}\text{Sc}$   $\gamma$ -активен (889.1121 кэВ). Захватывая протон,  $^{46}\text{Sc}$  может превратиться обратно

в титан.  $\gamma$ -излучение приводит к возбуждению водородной атмосферы металлического титана [30–32], ускорению диффузии водорода [33, 34].

Водород образуется и в реакции  $^{47}\text{Ti}(n,p)^{47}\text{Sc}$ . Сечение этой реакции ниже, чем у  $^{46}\text{Ti}(n,p)^{46}\text{Sc}$ . Содержание изотопа  $^{47}\text{Ti}$  7.75 мас. %. Изотопы  $^{47}\text{Sc}$  распадаются и переходят в стабильный титан с периодом полураспада 3.34 суток [29]. Возможна и реакция  $^{50}\text{Ti}(n,\gamma)^{51}\text{Ti}$ . Содержание изотопа  $^{50}\text{Ti}$  5.34 мас. %. Реакция идет на тепловых нейтронах с сечением 0.33 барн. Изотоп  $^{51}\text{Ti}$  распадается с периодом полураспада 5.76 мин и переходит в стабильный  $^{51}\text{V}$ . Накопление ванадия способствует удержанию водорода и изучено недостаточно [28]. Известно, что гидриды на основе ванадия с высоким содержанием водорода (3.8 мас. %) — перспективный материал для хранения водорода, показатели которого улучшают, вводя Cr и Ti [35, 36]. Этот процесс усиливается в условиях облучения титана нейтронами. Ванадий можно использовать для формирования датчиков запоминания концентрации водородных ионов [37].

Целью настоящей работы было исследование гидрированного титана, облученного тепловыми и резонансными нейтронами, методами термостимулированного газовыделения и термоэдс.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

### *Насыщение образцов водородом*

Для насыщения водородом использовали титан ВТ1-0 (технический титан, Чепецк, Россия). Сплав содержал изначально следующие компоненты: Fe 0.18, O 0.12, Si 0.1, C 0.07, N 0.04, H 0.01 мас. %. Образцы пластин толщиной 1 мм имели площадь  $20 \times 20 \text{ мм}^2$ . Для удаления оксидной пленки и других загрязнений поверхность образцов очищали ионами аргона (использован низкоэнергетический источник ионов  $\text{Ar}^+$  магнетронного генератора). Гидрирование осуществляли методом Сивертса [38]. Первоначальное давление водорода в камере гидрирования составляло 2 атм., его поддерживали постоянным по мере насыщения образцов водородом в интервале температур 450–550°C.

### *Облучение образцов нейтронами*

Облучение гидрированного титана осуществляли в вертикальном экспериментальном канале внутренней тепловой сборки исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т (Томск, ТПУ) [39]. Экспериментальный канал выполнен из стали с толщиной стенки 4 мм, проходящей

через замедлитель. Внутренний диаметр канала составляет 15 см. В качестве замедлителя используют бериллий, тяжелую воду и графит. В качестве охлаждающей жидкости применяют воду. Плотность потока тепловых нейтронов в зоне облучения равна  $2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Время облучения более 100 ч при мощности реактора 6 МВт. Тепловая сборка в реакторе изготовлена из блоков бериллия с размерами  $490 \times 560 \times 600 \text{ мм}$ . Термализованный спектр нейтронов сформирован в вертикальном экспериментальном канале внутренней тепловой сборки [40]. Спектральный коэффициент нейтронного потока в зоне облучения равен  $6.7 \times 10^4$  (отношение плотности потока тепловых нейтронов к плотности потока нейтронов с энергией более 3 МэВ). Набранный образцами флуенс нейтронов равен  $7.2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$  [41]. Содержание водорода в образцах после гидрирования оценивали с помощью прибора LECO [42] и методом термостимулированного газовыделения. Облучению тепловыми нейтронами подвергли образцы титана, насыщенного до следующих массовых концентраций  $C_H$ : образец 1 — 0.014 мас. % (0.7 ат. %), 2 — 0.10 мас. % (4.8 ат. %), 3 — 0.29% (14% ат.), 4 — 0.24 мас. % (12 ат. %). Образец 5 с  $C_H = 0.35 \text{ мас. \%}$  (17 ат. %) в отличие от образцов 1–4 представлял собой неоднородно гидрированный титан BT1-0, покрытый слоем TiN на 4/5 длины. Такое неоднородное напыление позволяет реализовать исходное гидрирование 1/5 части образца, так как TiN является защитным слоем. Этот метод позволяет “стимулировать” движение водорода из облучаемой нейтронами насыщенной водородом части образца в негидрированную часть.

Спектр облучаемых образцов BT1-0 с разной концентрацией водорода измеряли на  $\gamma$ -спектрометре CANBERRA (Япония) с полупроводниковым детектором из сверхчистого германия [41, 42]. Объем детектора  $42.6 \text{ см}^3$ . Энергетическое разрешение детектора 1.9 кэВ по  $\gamma$ -линии с энергией  $E = 1.33 \text{ МэВ}$ . Время измерения  $\gamma$ -спектров всех образцов на анализаторе CANBERRA составляло 300 с.

#### *Методы измерения водорода*

В работе использовали следующие методы измерения водорода в материалах: LECO, масс-спектрометрию (термогазовыделение), термоэдс, взвешивание. Все образцы перед облучением потоком нейтронов аттестовали посредством измерения термоэдс на золотом электроде при калибровке по меди (1.8 мкВ/К) и платине (–5.3 мкВ/К) [42]. Это позволило использовать метод термоэдс [42–46]. Процесс термостимулированного газовыделения водорода исследовали в режиме

линейного нагрева на высоковакуумной установке с квадрупольным масс-спектрометром [47].

### ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ НА НЕЙТРОНАХ ДЛЯ ИЗОТОПОВ ТИТАНА

Природный титан состоит из смеси пяти стабильных изотопов:  $^{46}\text{Ti}$  (8.05%),  $^{47}\text{Ti}$  (7.75%),  $^{48}\text{Ti}$  (73.45%),  $^{49}\text{Ti}$  (5.51%),  $^{50}\text{Ti}$  (5.34%). Химический состав природного титана меняется за счет реакции  $^{46}\text{Ti}(n,p)^{46}\text{Sc}$  [29, 38]. Сечение ядерной реакции  $^{46}\text{Ti}(n,p)^{46}\text{Sc}$  равно 0.6 барн [38].

В  $\gamma$ -спектре облученного резонансными нейтронами (1.1 МэВ) образца титана четко видны два пика, принадлежащие  $^{46}\text{Sc}$ , образовавшемуся в реакции  $^{46}\text{Ti}(n,p)^{46}\text{Sc}$ . Период полураспада  $^{46}\text{Sc}_{21}$  равен 84 дням. Энергия  $\gamma$ -квантов 889 кэВ ( $^{46}\text{Sc}$ ) и 1121 кэВ ( $^{46}\text{Sc}$ ). При облучении тепловыми нейтронами протекает реакция  $^{50}\text{Ti}(n,\gamma)^{51}\text{Ti}$ . Изотоп  $^{51}\text{Ti}$  распадается с периодом полураспада 5.76 мин и переходит в стабильный  $^{51}\text{V}$ . Материал N–V–Ti обладает полупроводниковыми свойствами [36, 37].

Число атомов ванадия, образовавшегося в 1 г образца титана за счет облучения по реакции  $^{50}\text{Ti}(n,\gamma)^{51}\text{Ti} \rightarrow \beta^- + ^{51}\text{V}$ , можно определить следующим образом. Сечение данной реакции равно 0.178 барн [29]. Период полураспада 5.67 мин [29]. Плотность потока тепловых нейтронов в этом канале равна  $2.0 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Время облучения образцов 100 ч (т.е. образцами набран флуенс нейтронов  $7.2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ). В 1 г образца титана содержится  $6.68 \times 10^{20}$  атомов  $^{50}\text{Ti}$ . Таким образом, за время облучения в 1 г образца титана образуется  $8.5 \times 10^{13}$  атомов  $^{51}\text{V}$ . Всего в 1 г природного титана находится около  $1.25 \times 10^{22}$  атомов. То есть после облучения (100 ч) в 1 г образца содержится  $6.8 \times 10^{-7}\%$  атомов  $^{51}\text{V}$ . Для титана и ванадия с водородом возможны состояния с фазовыми переходами от твердых растворов к гидридным фазам. Например, переход от твердых растворов к фазам стехиометрических гидридов  $\text{VH}_2$  [48–50] и  $\text{TiH}_2$ , что приводит к наблюдаемому изменению кривых термогазовыделения и термоэдс при облучении нейтронами гидрированного титана.

#### *Расчет концентрации водорода в образце от времени облучения титана нейтронами*

Оценим концентрацию  $C_H$  атомов водорода, накопившегося в облучаемом нейтронами образце  $^{46}\text{Ti}_{22}$ :  $\Phi_e$  — поток нейтронов,  $N_{46}$ ,  $N_{47}$  — концентрация изотопов  $^{46}\text{Ti}_{22}$  7.75% и  $^{47}\text{Ti}$  8.05% в единице объема природного  $\text{Ti}_{22}$ , концентрация  $N = \rho/48m_{\text{ат}}$ ,  $m_{\text{ат}} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ г}$ ,  $\rho = 4.51 \text{ г/см}^3$ ,  $N = 5.65 \times 10^{22} \text{ ат./см}^3$ ,  $\Lambda_{46}^{\text{ат}}(0.610 \text{ барн} = 6.1 \times 10^{-25} \text{ см}^2$ , реакция

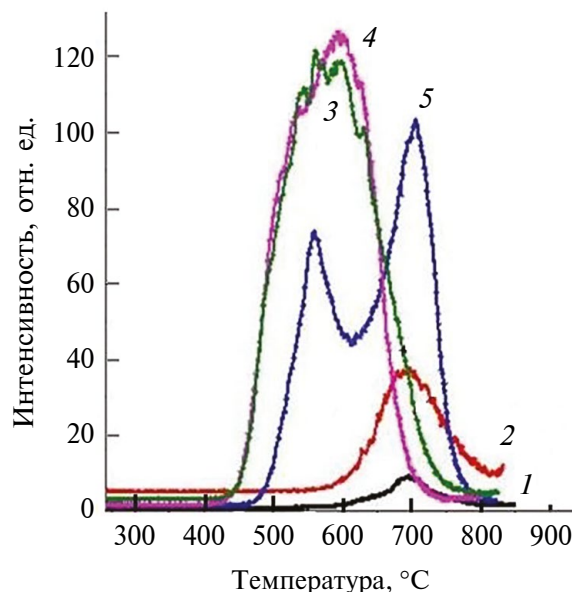
$^{46}\text{Ti}(n,p)^{46}\text{Sc}$ ),  $\Lambda_{47}(0.191 \text{ барн} = 1.91 \times 10^{-25} \text{ см}^2$ , реакция  $^{47}\text{Ti}(n,p)^{47}\text{Sc}$  — сечения поглощения нейтрона изотопами  $^{46}\text{Ti}$  7.75% и  $^{47}\text{Ti}$  8.05%,  $t$  — время облучения образца нейтронами (100 ч),  $j$  — плотность потока тепловых нейтронов в канале ( $2.0 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ):  $C_H = [\Lambda_{46}(N_{46}/N) + \Lambda_{47}(N_{47}/N)] (\rho/48m_{\text{ат}})jt = (6.1 \times 10^{-25} \cdot 0.0775 + 1.91 \times 10^{-25} \times 0.0805) \cdot 5.65 \times 10^{22} \cdot 2.0 \times 10^{12} \cdot 3.6 \times 10^5 = 0.62 \times 10^{-25} \cdot 5.65 \times 10^{22} \cdot 2.0 \times 10^{12} \cdot 3.6 \times 10^5 = 2.5 \times 10^{15} \text{ ат./см}^3 = 0.05 \text{ млн}^{-1}$ .

Эта величина заметно меньше концентрации водорода в исходном титане, не насыщенном водородом 0.7 ат. %, что не исключает других механизмов стимулированного потоком нейтронов насыщения образцов водородом, поскольку облучение велось не в вакуумированном объеме.

*Влияние нейтронного облучения  
на термогазовыделение водорода.  
Экспериментальная часть*

Термогазовыделение водорода из титана изучали на высоковакуумной установке ( $P_{\text{ост}} \sim 10^{-7}$  Торр) в режиме линейного нагрева (1–5 град/с). Образцы нагревали в вакуумируемой кварцевой ячейке внешним коаксиальным нагревателем. Выделяющиеся при нагреве газы регистрировали методом масс-спектрометрии. Полученные результаты приведены на рис. 1. В случае исходного образца ВТ1-0 (кривая 1), который специально не насыщали водородом и не облучали, в процессе линейного нагрева наблюдался выход небольшого количества водорода. Исходная масса образца  $m_0 = 0.3470$  г. После нагрева  $m = 0.34695$  г. Выход водорода составил:  $\Delta m = 0.00005 = 5 \times 10^{-5}$  г,  $(\Delta m/m_0) = 1.4 \times 10^{-4} = 0.014 \text{ мас. \%} \approx 0.7 \text{ ат. \%}$  (масштаб рисунка увеличен в пять раз). Максимум термостимулированного газовыделения приходится на  $T_{\text{max}} = 700^\circ\text{C}$ . Источником водорода служат распадающиеся гидридные фазы  $\text{TiH}_x$ , запасенные в процессе производства титана, и диффузионно вышедший растворенный водород.

Второй образец ВТ1-0 (кривая 2) также не насыщали водородом, но облучали потоком нейтронов  $2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  (флуенс  $7.2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), активность в момент измерений 300 мкР/ч. Исходная масса образца  $m_0 = 0.30520$  г. После облучения и нагрева  $m = 0.30503$  г. Выход водорода составил  $\Delta m = 0.00017 = 1.7 \times 10^{-4}$  г,  $(\Delta m/m_0) = 5.6 \times 10^{-4} = 0.1 \text{ мас. \%} \approx 4.8 \text{ ат. \%}$  (масштаб рисунка увеличен в пять раз). Положение максимума термостимулированного газовыделения составило  $T_{\text{max}} = 695^\circ\text{C}$  (распад гидрида  $\text{TiH}_x$  и диффузионный выход растворенного водорода), интенсивность пика примерно в 4.4



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности выделения водорода из необлученного и облученных образцов титана ВТ1-0 в ходе линейного нагрева со скоростью 1 град/с: 1 — исходный, не облученный, не насыщавшийся водородом, 0.7 ат. %; 2 — исходный, облученный, 4.8 ат. %; 3 — насыщенный водородом, облученный, 14 ат. %; 4 — насыщенный водородом, облученный, 12 ат. %; 5 — насыщенный водородом, облученный, 17 ат. %. Флуенс  $7.2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Масштаб кривых 1 и 2 увеличен в пять раз.

раза больше, чем в случае первого, необлученного образца. Положение температурных максимумов первой и второй кривой термостимулированного газовыделения примерно совпадают ( $700$  и  $695^\circ\text{C}$ ).

Третий образец ВТ1-0 (кривая 3) насыщен водородом,  $T = 550\text{--}450^\circ\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ атм.}$ ,  $t = 60 \text{ мин.}$ , активность на момент измерений 250 мкР/ч. Исходная масса образца  $m_0 = 0.1035$  г. После нагрева  $m = 0.1032$  г. Выход водорода составил  $\Delta m = 0.0003 = 3 \times 10^{-4}$  г,  $(\Delta m/m_0) = 2.9 \times 10^{-3} = 0.29 \text{ мас. \%} \approx 14 \text{ ат. \%}$ . Максимум термостимулированного газовыделения  $T_{\text{max}} = 565^\circ\text{C}$  (диффузионный выход растворенного водорода).

Четвертый образец ВТ1-0 (кривая 4) насыщен водородом,  $T = 550\text{--}450^\circ\text{C}$ ,  $P = 2 \text{ атм.}$ ,  $t = 60 \text{ мин.}$  Активность в момент измерений 340 мкР/ч. Исходная масса образца  $m_0 = 0.2095$  г. После нагрева  $m = 0.2090$  г. Выход водорода составил  $\Delta m = 0.0005 = 5 \times 10^{-4}$  г,  $(\Delta m/m_0) = 2.4 \times 10^{-3} = 0.24 \text{ мас. \%} \approx 12 \text{ ат. \%}$ . Температура максимума газовыделения  $T_{\text{max}} = 580^\circ\text{C}$  (диффузионный выход растворенного водорода). Образцы 3 и 4 имели приблизительно одинаковые исходные концентрации водорода, но разную активность в момент измерения кривых термостимулированного

газовыделения, которые примерно одинаковые и охватывают как область диффузионного выхода растворенного водорода ( $\approx 550^\circ\text{C}$ ), так и распада гидридов ( $\geq 700^\circ\text{C}$ ).

Пятый образец ВТ1-0 (кривая 5) гидрирован при  $T = 550^\circ\text{C}$ ,  $P = 2$  атм.,  $t = 60$  мин, активность к моменту измерений  $330$  мкР/ч. Исходная масса образца  $m_0 = 0.2266$  г. После нагрева  $m = 0.2258$  г. Выход водорода составил  $\Delta m = 0.0008 = 8 \times 10^{-4}$  г,  $(\Delta m/m_0) = 3.5 \times 10^{-3} = 0.35$  мас. %  $\approx 17$  ат. %. Имеются два отчетливо выраженных максимума газовой выделения:  $T_{\max 1} = 560^\circ\text{C}$  (выход растворенного водорода),  $T_{\min} = 615^\circ\text{C}$  — истощение растворенного водорода;  $T_{\max 2} = 715^\circ\text{C}$  — распад гидрида  $\text{TiH}_2$  и диффузионный выход растворенного водорода. Большие концентрации введенного водорода, возможно, благоприятствуют интенсификации процесса “залечивания” дефектов радиационного происхождения в матрице металла с образованием гидридов. Отметим, что низкотемпературный максимум соответствует процессу активации диффузионного выхода водорода, а не высокотемпературному распаду гидрида титана. Максимум термостимулированного газовой выделения водорода из насыщенных водородом методом Сивертса, но не облученных образцов ВТ 1-0 ( $C_{\text{H}} = 4$  ат. %), равен  $T_{\max} = 560^\circ\text{C}$ , а при  $C_{\text{H}} = 6$  ат. %  $T_{\max} = 602^\circ\text{C}$  и растет до  $625^\circ\text{C}$  ( $C_{\text{H}} = 17$  ат. %).

Приведем основные данные по образцам. Образец титана насыщен водородом методом Сивертса:  $P_{\text{H}_2} = 2$  атм.,  $500$  с,  $550^\circ\text{C}$ . Количество вошедшего водорода  $C = 0.08$  мас. % =  $4$  ат. %. Исходная масса  $0.4267$  г. После насыщения масса равна  $0.4270$  г ( $0.08$  мас. %). Образец насыщен методом Сивертса:  $P_{\text{H}_2} = 2$  атм.,  $600$  с,  $590^\circ\text{C}$ . Количество вошедшего водорода  $C = 0.13$  мас. % =  $6$  ат. % Исходная масса  $0.4480$  г, после насыщения —  $0.4486$  г ( $0.13$  мас. %). Образец насыщен методом Сивертса:  $P_{\text{H}_2} = 2$  атм.,  $2500$  с,  $623^\circ\text{C}$ . Количество вошедшего водорода  $C = 0.36$  мас. % =  $17$  ат. %. Исходная масса  $0.4086$  г, после насыщения —  $0.4101$  г ( $0.36$  мас. %). Образец насы-

щен водородом методом Сивертса:  $P_{\text{H}_2} = 2$  атм.,  $t = 3600$  с,  $T = 600^\circ\text{C}$ ,  $C = 0.33$  мас. % =  $16$  ат. %. Расчет коэффициента диффузии  $\text{H}$  в  $\text{Ti}$  проведен по модели, обсуждаемой в [30].

Если процессы адсорбции и рекомбинации атомов водорода на поверхности в молекулы не лимитируют диффузионного выхода водорода из металла в вакуум, то в режиме линейного нагрева образца, насыщенного водородом, толщиной  $d$  со скоростью  $\beta$  можно определить связь температуры достижения максимума выделения водорода  $T_{\max} = T_0 + \beta t_{\max}$  с энергией активации диффузии водорода в металле  $E_a$ :

$$\frac{E_a}{kT_{\max}} \exp\left(\frac{E_a}{kT_{\max}}\right) = \frac{\pi^2 D_0 T_{\max}}{d^2 \beta}.$$

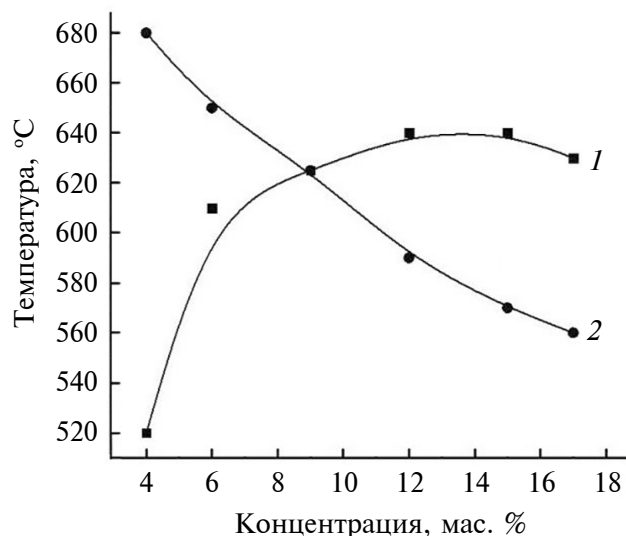
Результаты расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии на основе данных табл. 1 о термостимулированном выделении водорода из  $\text{Ti}$  (ВТ 1-0) соответствуют величинам  $E_a = 0.55$  эВ,  $D_0 = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с.

Температура максимума газовой выделения падает с увеличением концентрации водорода в облученных образцах и преимущественно растет в необлученных в изученном интервале концентраций введенного водорода и температур образца (рис. 2). Из полученных зависимостей следует, что спектры выделения водорода не облученных нейтронами образцов титана несколько отличаются от спектров облученных образцов. Но сначала отметим сходство спектров облученных и необлученных образцов.

Заметное сходство наблюдается в спектрах термостимулированного газовой выделения облученных и необлученных образцов (рис. 1, кривые 3, 4): образец 3 насыщен водородом, облучен  $4.8$  ат. %, максимум термостимулированного газовой выделения  $T_{\max} = 560^\circ\text{C}$ ; образец 4 насыщен водородом, облучен  $6$  ат. %,  $T_{\max} = 590^\circ\text{C}$  ( $17$  ат. %,  $T_{\max} = 715^\circ\text{C}$ ).

**Таблица 1.** Положение температуры максимума термостимулированного выделения водорода для облученных и необлученных тепловыми нейтронами образцов титана ВТ 1-0

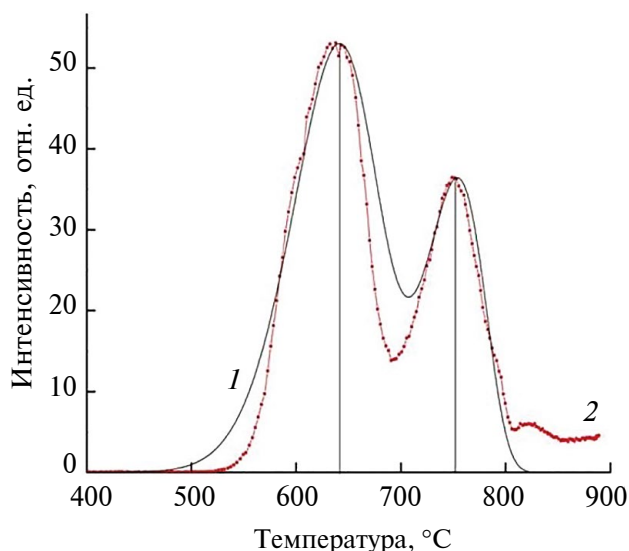
Необлученные образцы						
$C_{\text{H}}$ , ат. %	0.7	4	6	16	17	17 (гидрид)
$T_{\max}$ , $^\circ\text{C}$	700	560	602	640	625	753
Облученные образцы						
$C_{\text{H}}$ , ат. %		4.8	12	14.5	17	17 (гидрид)
$T_{\max}$ , $^\circ\text{C}$		695	580	565	560	715



**Рис. 2.** Зависимость температуры максимума выделения водорода от концентрации водорода  $C_H$  в необлученных (1) и облученных (2) образцах титана ВТ1-0.

$T_{\max} = 625^\circ\text{C}$ ). Эти кривые находятся примерно в одном температурном интервале  $400\text{--}700^\circ\text{C}$  с близким расположением максимумов около  $600^\circ\text{C}$ . Спектры широкие и охватывают область температур от  $550^\circ\text{C}$  — диффузионный выход водорода из твердого раствора  $\text{H-Ti}$  ( $\alpha\text{-Ti}$ ) — и распространяются на область до  $700^\circ\text{C}$ , где начинаются процессы разложения гидридов титана ( $\beta$ ,  $\delta\text{-Ti}$ ) (рис. 1, кривые 1, 2). Переходя к значительным концентрациям насыщения водорода 17 ат. % и более, попадаем ( $T_{\max} = 625^\circ\text{C}$ ) в область температур первого максимума  $T_{\max 1} = 550^\circ\text{C}$  кривой термостимулированного газовыделения насыщенного водородом и облученного тепловыми нейтронами титана (рис. 1, кривая 5). Однако на рис. 1 отсутствует второй максимум, появляющийся в области температур  $700^\circ\text{C}$  после облучения насыщенного водородом титана при  $T = 550^\circ\text{C}$ ,  $P = 2$  атм.,  $t = 60$  мин (рис. 1, кривая 5),  $T_{\max 2} = 700^\circ\text{C}$  — распад гидрида  $\text{TiH}_x$  ( $2 \leq x \leq 4$ ). Для появления второго максимума на кривых термогазовыделения титана требуется повысить температуру введения водорода методом Сивертса до  $600^\circ\text{C}$  (рис. 3).

Вероятно, поток тепловых нейтронов активирует процесс гидридообразования в титане с твердым раствором водорода за счет колебательного возбуждения водородной решетки в титане или воздействия на твердый раствор  $\text{TiH}$   $\gamma$ -квантов с энергией 889 и 1121 кэВ, принадлежащих  $^{46}\text{Sc}$ , который образуется из  $^{46}\text{Ti}$  (8%) в реакции  $^{46}\text{Ti}(n,p)^{46}\text{Sc}$ . В результате по-



**Рис. 3.** Расчетная (1) и экспериментальная (2) кривые термостимулированного выделения водорода из насыщенных водородом методом Сивертса, но необлученных образцов ВТ 1-0.  $C_H = 16$  ат. %,  $T_{\max} = 640$  и  $753^\circ\text{C}$ .

является второй пик термогазовыделения в насыщенном водородом титане (рис. 1, кривая 5)  $T_{\max 2} = 700^\circ\text{C}$ . Положение этого пика коррелирует с пиками реликтовых гидридов в титане (рис. 1, кривые 1, 2). Второй пик в спектре термовыделения водорода из титана  $T_{\max 2} = 753^\circ\text{C}$  появляется, если повысить температуру насыщения водородом титана методом Сивертса до  $600^\circ\text{C}$  (рис. 2). Таким образом, нейтронное облучение обеспечивает неравновесную радиационную активацию материалов и может быть использовано для ускорения фазовых переходов твердый раствор—гидрид в титане и других металлах, насыщенных водородом.

### ИЗМЕНЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ТЕРМОЭДС ТИТАНА ПРИ НАВОДОРОЖИВАНИИ И ОБЛУЧЕНИИ НЕЙТРОНАМИ

Известно, что коэффициент Зеебека  $S$  определяется как разность потенциалов  $\Delta V$  между точками проводника, поделенная на разность температур  $\Delta T$  между ними:

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{1}{e} \left( \frac{dE_F}{dT} \right), \quad (1)$$

где  $E_F$  — энергия Ферми. Из формулы Мотта [51–54] следует, что коэффициент Зеебека  $S$  может быть представлен в виде:



$$S_{ik} = -\beta_{il}\sigma_{ik}^{-1} = -\frac{\pi^2 T}{3e} \frac{\partial(\ln \sigma_{ik})}{\partial \mu}. \quad (2)$$

Здесь важно, как электроны рассеиваются ( $\sigma_{ik}$  — тензор удельной проводимости) и как рассеяние электронов на дефектах, в том числе связанных с водородом, зависит от энергии. Если элементы поверхности Ферми малы и в этом месте химический потенциал  $\mu$  мал, то коэффициент Зеебека увеличивается [53, 54]. В хорошо проводящих металлах энергия Ферми обычно соответствует температуре  $10^4$ – $10^5$  К (1–10 эВ), и абсолютные коэффициенты Зеебека имеют порядок 1–10 мкВ/К при комнатной температуре.

Значения термоэдс получены в [51]:

$$E_S = S\Delta T = \frac{k_B}{e} \xi k_B (T_0 T)^{1/2} \frac{\partial(\ln g(E_F))}{\partial E}, \quad (3)$$

где  $g(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $\xi = 0.1$  — численный коэффициент. Известна также зависимость  $E_S(T)$  в форме закона  $E_S \approx T^{1/2}$  [52]. Для термоэдс в прыжковой области при наличии водорода может быть характерна линейная асимптотика  $E_S \sim T$  (3):

$$E_S = S\Delta T = \frac{\pi^2 k_B}{3e} k_B T \frac{\partial(\ln \sigma(E_F))}{\partial E}, \quad (4)$$

где  $\sigma(E_F)$  — проводимость на уровне Ферми. Зависимость термоэдс от  $T^{1/2}$  и  $T$  получена в [53–55]. Отклонение от формулы (3), при котором в области действия закона Мотта термоэдс не зависит от температуры  $E_S(T) \sim \text{const}$  [56], может быть следствием особой формы плотности состояний в окрестности уровня Ферми или отражать доминирующий вклад хаббардовских корреляций [56]. В области действия закона Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, характерной для гидрированной среды, когда проводимость меняется по закону:

$$\sigma_h = \sigma_{h0} \exp[-(T_0 / T)^{1/4}], \quad T_0 = 17.6 / g(E_F) a^3 k_B,$$

где  $a$  — плотность состояний и радиус локализации на уровне Ферми, термоэдс описывается формулой Звягина [54, 56]:

$$E_S = \frac{k_B}{e} \xi k_B (T_0 T)^{1/2} \frac{\partial(\ln g(E_F))}{\partial E}. \quad (5)$$

Для термоэдс в прыжковой области может быть характерна линейная асимптотика  $E_S(T) \sim T$  [57]. Наличие примесей (водорода), дефектов, поля  $\gamma$ -излучения, воздействующего на водородную подсистему металла при нейтронном облучении,

процессы перераспределения водорода и фазовых превращений в титане, насыщенном водородом, влияют на рассеяние электронов на дефектах и будут проявляться в изменении термоэдс [58–60]. Присутствие дефектов может приводить к смене знака термоэдс (3), вызванной накоплением водорода. Наблюдаемый излом в графике (рис. 4) приходится на область концентраций водорода в титане, соответствующих фазовому переходу  $\alpha \rightarrow \gamma$ : твердый раствор–гидрид титана. В среднем коэффициент Зеебека  $S$  необлученного Ti превышает  $S_0$ , облученного в 1.4 раза (расчет по формуле (4)).

В облученном титане наблюдается платообразное изменение термоэдс (рис. 5) в отличие от необлученного ВТ1-0 (рис. 4). Водород при облучении тепловыми нейтронами перераспределяется в образцах (рис. 5), но не выходит

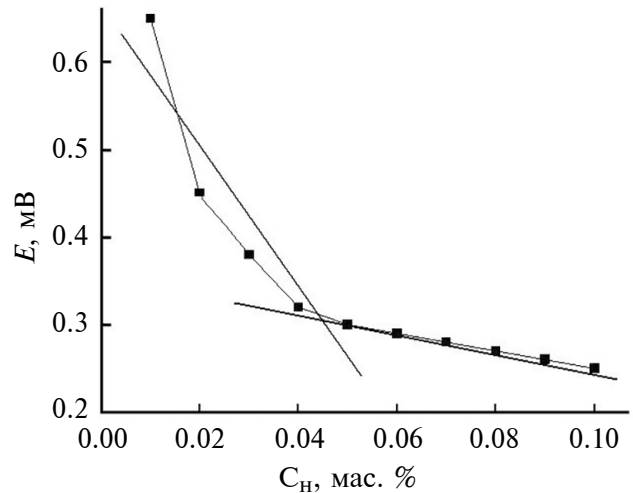


Рис. 4. Зависимость термоэдс от концентрации водорода  $C_H$  в титане ВТ1-0 до облучения. Область перегиба 0.03–0.05 мас. % соответствует фазовому переходу  $\alpha \rightarrow \gamma$  твердый раствор–гидрид титана,  $T = 70^\circ\text{C}$ .

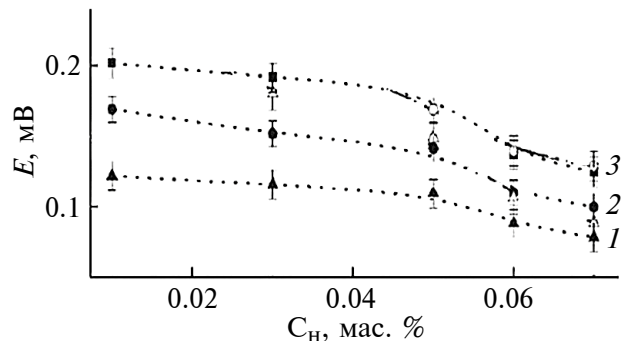


Рис. 5. Зависимость термоэдс от концентрации водорода  $C_H$  в титане ВТ1-0 после облучения при температуре: 50 (1); 60 (2);  $70^\circ\text{C}$  (3).

из титана, как при облучении электронами [47]. С изменением температуры при наличии ванадия  $\text{VO}_2$  в  $\text{Ti}$  увеличивается концентрация электронов в ближайшей к уровню Ферми разрешенной энергетической зоне  $\text{VO}_2$  как в металлической, так и в полупроводниковой фазах. Это увеличение происходит за счет ионизации атомов водорода в металлической фазе или образования ионов  $\text{V}^{3+}$  с донорными свойствами в полупроводниковой фазе. Изменяется способность  $\text{Ti}+\text{V}$  к поглощению водорода (возможно, связано с появлением “дополнительного” водорода в образце BT1-0). По этим данным большинство элементов, за исключением  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ , повышают давление диссоциации дигидридной фазы [36]. Как известно, диоксид ванадия испытывает фазовый переход диэлектрик–металл при температуре  $T_c = 67^\circ\text{C}$  (340 K). Выше  $T_c$  материал обладает металлической проводимостью с концентрацией носителей около  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ . При температуре  $T < T_c$  диоксид ванадия обладает полупроводниковыми свойствами, причем температурная зависимость проводимости  $\sigma(T)$  носит активационный характер с энергией активации  $E_a = 0.65 \text{ эВ}$  [50]. При фазовом переходе при температуре  $T_c$  ряд параметров диоксида ванадия, такие как оптические константы, проводимость, магнитная восприимчивость, термоэдс, испытывают резкие изменения с характерным температурным гистерезисом. Изменяется также способность материала к поглощению H. Внедрение ионов H приводит к понижению температуры фазового перехода [35]. Зависимость термоэдс от температуры BT1-0, содержащего Al, V окисленный и металлический, приведены на рис. 6. Здесь же показано (касательные 6 и 7, кривая 1) изменение угла наклона кривых в диапазонах  $\Delta t = 50\text{--}58$  и  $60\text{--}65^\circ\text{C}$ . Это характерно для ванадия [15, 35, 61], присутствующего в сплаве титана BT1-0. Коэффициент Зеебека  $S$  титана с ванадием после облучения равен  $0.032 \text{ мВ/К}$ , до облучения равен  $0.0043 \text{ мВ/К}$ . Из этого следует, что длительное облучение может привести к накоплению ванадия (рис. 6, кривые 1 и 4, 5).

Все зависимости термоэдс имеют минимум в интервале концентраций водорода  $C_H$  0.1–0.2 мас. % (4.5–9 ат. %) (рис. 7). Наблюдается немонотонная зависимость термоэдс от концентрации водорода в предварительно насыщенном титане. На рисунке прослеживаются две области — до  $C_H$  0.1 мас. % и более 0.15 мас. %. Заметный спад зависимости разности термоэдс для облученного и исходного образцов от концентрации водорода характерен для области с малым содержанием водорода после облучения.

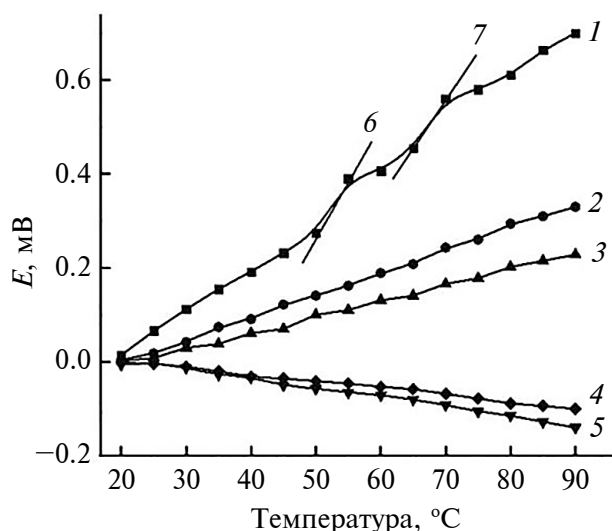


Рис. 6. Зависимость термоэдс от температуры технического титана, содержащего ванадий и алюминий: 1 — BT-6; 2 — BT1-0; 3 — алюминий АД1-123; 4 — ванадий окисленный; 5 — ванадий металлический; 6 —  $\Delta T = 55\text{--}58^\circ\text{C}$ ; 7 —  $\Delta T = 60\text{--}65^\circ\text{C}$ .

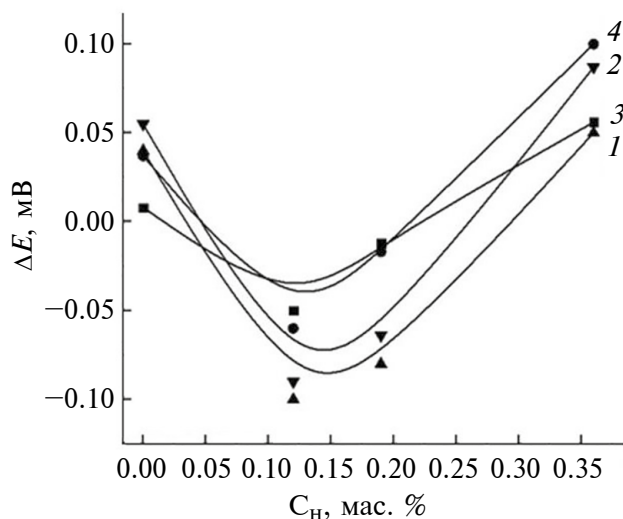
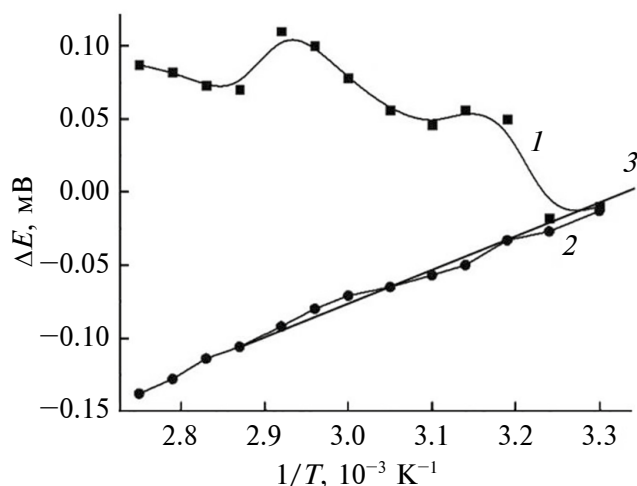


Рис. 7. Зависимость разности термоэдс  $\Delta E$  облученного  $E_{\text{обл}}$  и необлученного  $E_0$  титана от концентрации водорода в титане BT1-0 при различных температурах измерительного зонда: 45 (1); 65 (2); 75 (3); 90 °C (4).

Рис. 8 показывает существенное отличие термоэдс облученного  $\text{Ti}$ , содержащего ванадий, от термоэдс  $\text{VO}_2$ . На кривой 1 наблюдаются пики разности величин термоэдс для образцов облученного и необлученного титана, насыщенных водородом, в то время как для технического ванадия подобная зависимость аппроксимируется прямой линией (кривая 3). Согласно результатам зонных расчетов [56] в чистом плотноупакованном  $\text{Ti}$





**Рис. 8.** Зависимость разности термоэдс  $\Delta E$  облученного  $E_{\text{обл}}$  и необлученного титана  $E_0$  от обратной температуры для концентрации водорода  $C_H = 0.36$  мас. %: 1 — облученный титан (есть ванадий); 2 — окисленный ванадий без водорода; 3 — касательная к кривой 2.

уровень Ферми  $E_F$  лежит ниже — на малом расстоянии 1 мРy от особенности Ван Хофа в плотности электронных состояний  $N(E)$ . Уже малые добавки V могут привести к изменению уровня Ферми, росту электрического сопротивления, что отражается на величине термоэдс.

### АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поток тепловых нейтронов активирует процесс гидридообразования в титане с твердым раствором водорода за счет колебательного возбуждения водородной подрешетки в титане или воздействия на исходный твердый раствор TiH. Вклад в этот процесс могут усиливать  $\gamma$ -кванты с энергией от 800 до 1121 кэВ, излучаемые  $^{46}\text{Sc}$ , который образуется из  $^{46}\text{Ti}$  (8%) в реакции с участием резонансных (1.1 МэВ) нейтронов высоких энергий  $^{46}\text{Ti}(n,p)^{46}\text{Sc}$ .

В условиях исходного неоднородного распределения водорода в образце под действием потока нейтронов ускоряется выравнивание градиентов концентраций водорода. При облучении тепловыми нейтронами образуется изотоп ванадия  $^{50}\text{Ti}(n,\gamma)^{51}\text{Ti} \rightarrow \beta^- + ^{51}\text{V}$ . Образование ванадия ведет к изменению термоэдс в области температур 65–75°C.

В отличие от воздействия электронного облучения, нейтронное облучение в малой степени стимулирует неравновесный выход водорода, но возможно его накопление при длительном воздействии нейтронных потоков на образец. При облучении нейтронами возможна стимуля-

ция фазовых переходов твердый раствор водорода—гидрид титана. Установлено, что облучение нейтронами приводит к резкому изменению коэффициента Зеебека  $S$  (расчет по формулам (1)–(3)). Коэффициент Зеебека  $S$  титана с ванадием (т.е. после облучения) равен 0.032 мВ/К, до облучения 0.0043 мВ/К. Этот эффект позволяет использовать датчики на основе Ti–V для контроля нейтронных потоков, облучающих материалы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Протекание ядерной реакции в титановом сплаве, предварительно насыщенном водородом до различных концентраций, при его облучении тепловыми нейтронами, сопровождается повышением в ряде образцов титана содержания водорода. Этот эффект существенно зависит от первоначального содержания водорода в образцах. Подтверждено, что в ходе протекания ядерной реакции на тепловых нейтронах образуется радиоактивный V и наблюдаются  $\gamma$ -кванты с энергией 250 и 340 кэВ. Интенсивность  $\gamma$ -излучения существенно, до 12–20%, зависит от концентрации H в предварительно насыщенном титановом сплаве. При облучении резонансными нейтронами образуется радиоактивный скандий. Поток тепловых нейтронов активирует процесс гидридообразования в титане с твердым раствором H. Это возможно за счет колебательного возбуждения водородной подрешетки в титане или воздействия на твердый раствор TiH  $\gamma$ -квантов с энергией ~800 и 1121 кэВ, принадлежащих  $^{46}\text{Sc}$ , который образуется из  $^{46}\text{Ti}$  (8%) в реакции  $^{46}\text{Ti}(n,p)^{46}\text{Sc}$ . В результате появляется второй пик термостимулированного газовыделения в насыщенном водородом титане (рис. 2, кривая 5),  $T_{\text{max2}} = 700^\circ\text{C}$ . Положение этого пика коррелирует с пиками “реликтовых” гидридов в титане (рис. 2, кривые 1, 2). Второй пик в спектре выделения водорода из титана  $T_{\text{max2}} = 700^\circ\text{C}$  появляется, если повысить температуру насыщения водородом титана в методе Сиверта до 600°C. Возможно влияние  $\gamma$ -излучения на возбуждение водородной подсистемы титанового сплава. Эффект образования  $\gamma$ -излучения необходимо учитывать при эксплуатации нейтронной защиты на объектах ядерной энергетики с боридами титана.

Наводороживание титана с последующим облучением приводит к изменению величины термоэдс. Измерения термоэдс могут быть использованы для оперативного неразрушающего контроля материалов атомной энергетики как при организации защиты персонала ядерных объектов, так и контроля свойств материалов, аккумулирующих H.

Отдельно можно выделить следующие преимущества: температура реакции компонентов для получения максимально насыщенного титана водородом соответствует комнатной; при облучении образца титана нейтронами сокращается время насыщения материала водородом, увеличивается содержание водорода в материале.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках Программы “Приоритет 2030” ТПУ с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ТПУ.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bannenberg L.J., Heere M., Benzidi H. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2020. V. 45. P. 33687. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.119>
2. *Ушаков С.С., Кудрявцев А.С., Карасёв Е.А.* // Вопросы материаловедения. 2006. Т. 1 (45). С. 68.
3. *Gusev M.N., Maksimkin O.P., Garner F.A.* // J. Nucl. Mater. 2010. V. 403. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.06.010>
4. *Ушаков С.С., Кожевников О.А.* // Вопросы материаловедения. 2009. Т. 3 (59). С. 172.
5. *Ночовная Н.А.* // ВИАМ. 2007. Вып. “Перспективы развития и применения титановых сплавов для самолетов, ракет, двигателей и судов”. С. 4.
6. *Bauer P.* Superconductor Engineer. Development of HTS Current Leads for the ITER Project. Report No. TR-18-001. RR 4-6.
7. *Улин И.В., Фармаковский Б.В., Гюлиханданов Е.Л.* // Вопросы материаловедения. 2019. Т. 4 (100). С. 97.
8. *Gu T., Gu J., Zhang Y., Ren H.* // Progr. Chem. 2020. V. 32. P. 665. <https://doi.org/10.7536/PC190829>
9. *Власенко Н.И., Коротченко Н.М., Летвиненко С.Л.* // Ядерная и радиационная безопасность. 2009. Т. 4. С. 33.
10. *Larionov A.S., Chekushina L.V., Suslov E.E.* // Mater. Sci. Forum. 2019. V. 945. P. 660. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.945.660>
11. *Switendick A.C.* // J. Less Common. Met. 1984. V. 101. P. 191. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(84\)90094-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90094-8)
12. *Yastrebinsky R.N., Pavlenko V.I., Karnauhov V.L., Cherkashina A.A., Yastrebinskaya N.I., Gorodov A.V.* // Sci. Technol. Nucl. Install. 2021. V. 2021. P. 6658431. <https://doi.org/10.1155/2021/6658431>
13. *Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшин И.С.* Титановые сплавы. Состав, строение, свойства. Справочник. М.: ВИС-МАТИ, 2009. 520 с.
14. *Kuriwa T., Maruyama T., Kamegawa A., Okada M.* // Int. J. Hydrogen En. 2010. V. 35. P. 9082. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.024>
15. *Andreev V.N., Kapralova V.M., Klimov V.A.* // Solid State Phys. 2007. V. 49. № 12. P. 2146.
16. *Wang J.Y., Jeng R.R., Nieh J.K., Lee S., Lee S.L., Bor H.Y.* // Int. J. Hydrogen En. 2007. V. 32. № 16. P. 3959. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.05.025>
17. *Zhang Y.L., Li J.S., Zhang T.B., Hu R., Xue X.Y.* // Int. J. Hydrogen En. 2013. V. 38. № 34. P. 14675. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.040>
18. *Gondor G., Lexcelent C.* // Int. J. Hydrogen En. 2009. V. 34. P. 5716. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.070>
19. *Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S.* // Int. J. Hydrogen En. 1999. V. 24. P. 625. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00121-9](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00121-9)
20. *Chernov I.P., Larionov V.V., Lider A.M., Maximova N.G.* // Indian J. Sci. Technol. 2015. V. 8. № 36. P. 1. <https://doi.org/10.17485/ijst/2015/v8i36/90582>
21. *MacDonald P.E., Mager T.R., Brumovsky M., Erve M., Banic M.J., Fardy C.* Assessment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety: PWR Pressure Vessels, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1999.
22. *Schoenfelder C.W., Swisher J.H.* // J. Vac. Sci. Technol. 1973. V. 10. P. 862. <https://doi.org/10.1116/1.1318443>
23. *Vlasenko N.I., Korotenko M.N., Lytvynenko S.L., Stovbun V.V., Morozov I.A., Morozova R.A., Skorochod V.V., Medvedev V.I.* // Nucl. Radiat. Safety. 2009. V. 4. P. 33. [https://doi.org/10.32918/nrs.2009.12-4\(44\).05](https://doi.org/10.32918/nrs.2009.12-4(44).05)
24. *Zhang G., Sang G., Xiong R., Kou H., Liu K., Luo W.* <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915007284> // Int. J. Hydrogen En. 2015. V. 40. P. 6582. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.107>
25. *Chernov I.P., Rusetsky A.S., Krasnov D.N., Larionov V.V., Sigfusson T.I., Tyurin Y.I.* // J. Eng. Thermophys. 2011. V. 20. № 4. P. 360. <https://doi.org/10.1134/S1810232811040059>
26. *Chernov I.P., Rusetskii A.S., Krasnov D.N., Larionov V.V., Lyakhov B.F., Saunin E.I., Tyurin Y.I.* // J. Exp. Theor Phys. 2011. V. 112. № 6. P. 952. <https://doi.org/10.1134/S1063776111050104>
27. *Tyurin Y.I., Larionov V.V., Chernov I.P., Sklyarova E.A.* // Tech. Phys. 2011. V. 56. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1134/S1063784211010245>
28. *Вербецкий В.Н., Лушиков С.А., Мовлаев Э.А.* // Неорг. материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 850. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15080199>

29. Oh S.Y., Kawano T., Kahler S., Dashdorj D., Cowell S. // AIP Conf. Proc. 2008. V. 1005. P. 34.  
<https://doi.org/10.1063/1.2920741>
30. Tyurin Y.I., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N., Zhang H., Chernov I.P. // Int. J. Hydrogen En. 2019. V. 44. P. 20223.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.185>
31. Yastrebinskii R.N., Pavlenko V.I., Gorodov A.I., Yastrebinskaya A.V., Akimenko A.V. // Russ. Eng. Res. 2023. V.43. № 9. P. 1.  
<https://doi.org/10.3103/s1068798x23090265>
32. Garzarolli F.H., Stehle H., Steinberg E. // Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium, 1996. P. 12.  
<https://doi.org/10.1520/MNL12116R>
33. Schoenfelder C.W., Swisher J.H. // J. Vac. Sci. Technol. 1973. V. 10. P. 862.  
<https://doi.org/10.1116/1.1318443>
34. Ястребинский Р.Н., Карнаухов А.А., Павленко В.И., Горохов А.И., Акименко А.В., Фанина Е.А. // Вестн. Белгород. гос. технолог. ун-та им. В.Г. Шухова. 2022. Т. 7. № 12. С. 86.  
<https://doi.org/10.34031/2071-7318-2022-7-12-86-93>
35. Fukai Y. The Metal–Hydrogen System: Basic Bulk Properties. N.Y.: Spriger, 2009. 507 p.
36. Hagi T., Sato Y., Yasuda M., Tanaka K. // Trans. Jpn Institute Met. 1987. V. 28. № 3. P. 198.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans1960.28.198>
37. Bowman R.C. Jr., Rhim W.-K. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. № 04. P. 2232.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.2232>
38. Shupen S., Kudiiarov V.N., Li K., Larionov V.V. // Russ. Metall. (Metally). 2020. № 11. P. 1276.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029520110142>
39. Varlachev V.A., Emets E.G., Kuznetsov S.I., Bogdan A.M., Varlacheva N.V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 552. № 1. P. 012049.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/552/1/012049>
40. Варлачев В.А., Эмитс Е.Г., Солодовников Е.С. // Изв. вузов. Физика. 2009. № 11/2. С. 409.
41. Varlachev V.A., Solodovnikov E.S. // Instrum. Exp. Tech. 2009. V. 52. № 3. P. 342.  
<https://doi.org/10.1134/S0020441209030063>
42. Larionov V.V., Varlachev V.A., Shupeng X. // Int. J. Hydrogen En. 2020. V. 45. P. 15302.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.014>
43. Bachkatov N.V., Sorokin N.L. // Solid State Phys. 1989. V. 31. № 5. P. 326.
44. Varlachev V.A., Golovatsky A.V., Emets E.G., Butko Y.A. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. V. 135. P. 012047.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/135/1/012047>
45. Щербаков А.С., Кацнельсон М.И., Трефилов А.В., Сорокин Н.С., Валиулин Э.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. Вып. 9. С. 367.
46. Vaks V.G., Trefilov A.V., Fomichev S.V. // Sov. Phys. JETP. 1981. V. 53. № 4. P. 830.
47. Tyurin Y., Larionov V., Murashkina T., Sigfusson T. // Condens. Matter. 2018. V. 3. № 2. P. 1.  
<https://doi.org/10.3390/condmat3020017>
48. Ono S., Nomura K., Ikeda Y. // J. Less-Common Met. 1982. V. 72. № 2. P. 159.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(80\)90135-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90135-6)
49. Bowman R.C., Rhim J. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. № 4. P. 2232.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.2232>
50. Bruckner W., Opperman H., Reichelt W., Terukov E.I., Tschudnovskii F. // Vanadium Dioxide. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. P. 252.
51. Cutler M., Mott N. // Phys. Rev. 1969. V. 181. № 3. P. 1336.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.181.1336>
52. Mott N.F., Davis E.A. Electron Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford, 1979.
53. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: МГУ, 1984. 189 с.
54. Graener H., Rosenberg M., Whal T.E., Jones R.B. // Phil. Mag. B. 1981. V. 44. P. 389.
55. Mattheiss L.F., Hamann D.R. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 1. P. 823.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.823>
56. Lu W., Singh D., Krauker H. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. № 14. P. 7335.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.36.7335>
57. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated Electronic Properties of Metals. New York: Pergamon, 1978.
58. Каганов М.И., Лифшиц И.М. // УФН. 1979. Т. 129. С. 487.
59. Каролик А.С. // Материаловедение. 2011. № 4. С. 5.
60. Каролик А.С. // Физика металлов и материаловедение. 1988. Т. 65. № 3. С. 463.
61. Seeger K. Semiconductor Physics. An Introduction. Berlin–New York: Springer–Verlag, 1982. 322 p.

## Study of Hydrogenated Titanium Irradiated with Neutrons by the Methods of Thermally Stimulated Gas Release and Thermopower

Yu. I. Tyurin<sup>1,\*</sup>, V. V. Larionov<sup>1</sup>, V. A. Varlachev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*School of Nuclear Science & Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

*\*e-mail: tyurin@tpu.ru*

Hydrogen desorption from hydrogenated titanium after its irradiation with thermal neutrons is considered. The study was carried out using the methods of thermally stimulated hydrogen release and thermopower. During nuclear transformations in titanium irradiated with neutrons, hydrogen, radioactive vanadium  $^{51}\text{V}$ ,  $\gamma$ -active isotope  $^{46}\text{Sc}$ ,  $\gamma$ -quanta with energy from 220 to 1120 keV are formed, depending on the neutron energy. The intensity of  $\gamma$ -radiation depends on the concentration of hydrogen contained in titanium pre-saturated with hydrogen. The presence of  $\gamma$ -radiation should be taken into account when creating neutron protection based on titanium. When intermetallic compounds intended for accumulation and transport of hydrogen are irradiated, there is a loss of titanium atoms and its original stoichiometric composition is disrupted under conditions of hydrogen exit from the irradiation zone. When titanium is irradiated with neutrons, a change in the hydrogen concentration in the samples and a redistribution of hydrogen between the solid solution and the hydride phases of titanium are observed.

**Keywords:** technical titanium, thermal neutrons,  $\gamma$ -quanta, hydrogen degassing, vanadium, thermo-stimulated hydrogen release, radioactive scandium, thermopower.