

На правах рукописи



Сыпченко Владимир Сергеевич

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ТОНКОЙ ПЛЁНКОЙ Al_2O_3 НА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТИТАНЕ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальном исследовательском Томском политехническом университете»

Научный руководитель: **Никитенков Николай Николаевич**
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Борисов Анатолий Михайлович
доктор физико-математических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», профессор кафедры технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов

Клопотов Анатолий Анатольевич
доктор физико-математических наук, профессор
Томский государственный архитектурно-строительный университет, профессор кафедры прикладной механики и материаловедения

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына

Защита состоится «29» июня 2016 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д212.269.02 при ФГАОУ ВО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО Национального исследовательского Томского политехнического университета и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/909/worklist>

Автореферат разослан «___» ___ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



Коровкин М. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Тонкоплёночные системы «металл–диэлектрик», «металл–полупроводник» широко используются во многих высокотехнологичных отраслях промышленности. В частности, плёнка оксида алюминия используется в микро- и опто-электронике, биомедицине и нейрохирургии, солнечной энергетике и др. Во всех этих отраслях неизбежно соприкосновение системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{металл}$ с водородсодержащими средами в различных агрегатных состояниях. Важнейшие свойства системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{металл}$ определяются границей раздела в этой системе. Поэтому важно знать возможные изменения свойств границ раздела «плёнка–подложка» в присутствии водорода.

С другой стороны, титан в нанокристаллическом состоянии (НКTi) обладает рядом уникальных свойств, отличных от обычного поликристаллического титана. В частности, НКTi обладает способностью поглощать водород во много раз эффективнее, чем поликристаллический. Поэтому НКTi может претендовать на роль накопителя (аккумулятора) водорода в целях его хранения для нужд водородной энергетики (заметим, что даже обычный поликристаллический титан, наряду с ванадием и палладием рассматриваются как главные претенденты на эту роль).

Есть необходимость защищать поверхность металла, соприкасающегося с водородом, от водородного охрупчивания и коррозии при любом способе хранения водорода. В случае металл-гидридных накопителей стоит задача защиты от потерь водорода при самопроизвольном распаде гидридов и выходе растворенного водорода за пределы накопителя. Обе эти задачи могут быть решены с помощью нанесения тонких пленок на соответствующие поверхности: на внутреннюю поверхность контейнера с водородом при его хранении в газообразном состоянии или на внешнюю поверхность при хранении в виде металл-гидрида.

В связи с выше изложенным, в данной работе проведены исследования взаимодействия водорода с плёнкой Al_2O_3 , нанесённой на нанокристаллический титан ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$) методом магнетронного распыления. С одной стороны, пленка выступает в качестве «барьера», препятствующего выходу водорода из НКTi, с другой, в качестве защиты от проникновения водорода из окружающей среды через пленку в НКTi при насыщении системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ водородом.

Таким образом, исследования взаимодействия водорода с тонкими пленками на функциональных и конструкционных материалах (в частности системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$) являются актуальными.

Степень разработанности

Взаимодействия водорода с тонкоплёночными системами является сравнительно новой областью исследований. В тоже время, взаимодействию водорода с металлами посвящены уже сотни монографий и обзоров. Монографий, посвященных взаимодействию водорода с тонкоплёночными системами, по-видимому, пока не написано. В [1] указывается, что плёнка Al_2O_3 является эффективным барьером для водорода при насыщении по методу Сиверта с давлением ниже атмосферного. При этом в литературе нет данных по взаимодействию плёнок Al_2O_3 с водород содержащими средами в разных агрегатных состояниях, чему отчасти посвящена настоящая диссертация.

Цель работы: установление закономерностей взаимодействия водорода с нанокристаллическим сплавом титана (ВТ-6) и тонкой плёнкой Al_2O_3 на нанокристаллическом сплаве титана, в том числе, в условиях облучения ускоренными электронами.

Для достижения цели в работе решались следующие задачи:

1. Разработать методику насыщения металлов водородом из высокочастотной водородной плазмы.
2. Разработать методику исследования выхода водорода при одновременном нагреве и электронном облучении.

3. Исследовать закономерности насыщения образцов нано- и крупнокристаллического сплава титана водородом из разных агрегатных состояний окружающей среды [электролита, газовой среды (метод Сивертса), низкотемпературной плазмы].
4. Исследовать закономерности поведения водорода при магнетронном нанесении покрытия оксида алюминия на насыщенный водородом нанокристаллический сплав титан.
5. Исследовать закономерности поглощения водорода тонкоплёночной системой «оксид алюминия на нанокристаллическом сплаве титане» при насыщении из разных агрегатных состояний окружающей среды
6. Исследовать закономерности выхода водорода из нанокристаллического сплава титана и из системы «оксид алюминия на нанокристаллическом сплаве титане» при облучении электронами и при одновременном нагреве и облучении образцов электронами.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Созданы новые методики насыщения металлов водородом из водородной плазмы и исследования выхода водорода из металлов при одновременном нагреве и облучении ускоренными электронами.
2. Впервые установлено, что сплав титана в нанокристаллическом состоянии поглощает водород на два порядка эффективнее, чем в крупнокристаллическом.
3. Впервые установлено, что наиболее чистым агрегатным состоянием (поставляющим наименьшее количество примесей в насыщаемый металл) является высокочастотная водородная плазма.
4. Впервые установлено, что водород может поглощаться металлом одинаково эффективно из сред разного агрегатного состояния (при соответствующем подборе режимов насыщения), но при этом образуются разные типы водородных ловушек.
5. Впервые установлено, что при нанесении плёнок Al_2O_3 на предварительно наводороженный нанокристаллический сплав титана, водород проникает в

покрытие на толщину ~ 200 нм, а на границе «пленка-подложка» образуются гидрокислы алюминия и титана толщиной ~ 100 нм.

6. Впервые установлено, что температуру извлечения водорода из системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ можно понизить на $200 - 250$ °С, если их нагрев производить в условиях облучения поверхности ускоренными до энергий $E \sim 30$ кэВ электронами и плотностью тока в пучке $J = 2 \div 3$ мкА·см⁻².
7. Пленка оксида алюминия на нанокристаллическом сплаве титана уменьшает проникновение водорода в образец от 5 до 16 раз (в зависимости от способа насыщения); в условиях повышенного давления и температуры (метод Сиверста) поверхность плёнки растрескивается (ширина трещин ~ 1 мкм), но при этом её защитные свойства частично сохраняются.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении закономерностей насыщения водородом нано- и крупнокристаллического сплава титана ВТ-6 и системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ из водород содержащих сред, находящихся в разных агрегатных состояниях.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования результатов работы для разработки: металл-гидридных аккумуляторов водорода, технологий извлечения водорода из металл-гидридных аккумуляторов; технологии защитных покрытий на основе плёнок Al_2O_3 , препятствующих проникновению водорода из жидких и плазменных водород содержащих сред.

Методология и методы исследования

В качестве объектов исследования по накоплению водорода использовались образцы сплава титана марки ВТ6 (Ti–6Al–4V) в нано- и крупнокристаллическом состоянии (НК и КК) размером $10 \times 5 \times 0,1$ мм³. Титан сплава марки ВТ6 в НК состоянии получен методом равноканального углового прессования (восемь проходов при $300 - 400$ °С) и процессом холодной деформации (до 75%) сочетающим предварительное насыщение

водородом и горячую пластическую деформацию со средним размер зерна ~ 100 нм (средний размер зерна в КК образцах ~ 10 мкм).

Методы насыщения водородом: электролитическое; из газовой водородной атмосферы при повышенном давлении и температуре (метод Сивертса); из водородной плазмы 2-х типов, различающихся способом её возбуждения. Нанесение пленок производилось методом магнетронного реактивного распыления.

Методы исследования: термо- и радиационно-стимулированное газовыделение (ТСГВ и РСГВ), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС), электронная оже-спектроскопия (ЭОС), спектроскопия комбинационного рассеяния света, измерение коэффициента диффузии водорода in-situ методом мембраны, газовая масс-спектрометрия, анализатор водорода фирмы RHEN-602 фирмы «LECO».

Положения, выносимые на защиту:

1. Внедрение водорода из сред разного агрегатного состояния (жидкость, газ, плазма) сопровождается созданием разных (по энергии связи водорода) водородных ловушек. Эффективность поглощения водорода нанокристаллическим сплавом титана более чем на два порядка превышает эффективность поглощения крупнокристаллическим при насыщении в высокочастотной водородной плазме.
2. В процессе магнетронного нанесения плёнок оксида алюминия на образцы нанокристаллического сплава титана, предварительно насыщенные водородом, происходит проникновение водорода из образцов вглубь плёнок; при этом вблизи границы раздела «плёнка–подложка» со стороны плёнки формируются химические соединения – гидроокислы алюминия и титана ($d \sim 100$ нм); проникновение водорода в плёнку не превышает ~ 200 нм;
3. Пленка оксида алюминия на нанокристаллическом сплаве титана уменьшает проникновение водорода в образец от 5 до 16 раз (в зависимости от способа насыщения); в условиях повышенного давления и

температуры (метод Сиверста) поверхность плёнки растрескивается (ширина трещин ~ 1 мкм), но при этом её защитные свойства частично сохраняются.

4. При нагреве в условиях облучения поверхности ускоренными до энергий $E \sim 30$ кэВ электронами при плотности тока в пучке $J = 2 \div 3$ мкА·см⁻² пленка Al₂O₃ в 4–5 раз уменьшает выход водорода из нанокристаллического сплава титана; температура извлечения водорода понижается на 200–250 °С в условиях радиационного воздействия (независимо от наличия пленки Al₂O₃).

Достоверность представленных результатов обеспечивается использованием комплекса современных исследовательских взаимодополняющих методов. Сравнением и анализом полученных результатов с данными полученными другими авторами и другими методами.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования представлены на Международных и Всероссийских конференциях и семинарах: Международные конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (20-я, Звенигород, 2011 и 21-я, Ярославль, 2013); Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук в рамках Всероссийского фестиваля науки (Томск, 2011); презентация проекта «Технологии водородной энергетики» на IV Международной выставке «Перспективные технологии XXI века» в рамках 3-й Международной форум по интеллектуальной собственности «Expriority'2011» (Москва, 2011); 1st and 2nd International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science, (Antalya, 2011, 2013); Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Современные проблемы технической физики» (Томск, 2011); VIII, IX, X и XI Международные конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2011–2015); представление в стендовой экспозиции проекта «Технологии водородной энергетики» в рамках выставочного стенда Hannover Messe 2012 (Ганновер,

2012); 41st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF, USA, SanDiego, 2014).

Личный вклад автора. Заключается в написании литературного обзора по теме диссертации, в совместной с научным руководителем постановке задач диссертации, проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных, формулировании выводов и положений, выносимых на защиту, написании статей, выступлении на семинарах и международных конференциях.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 38 печатных работах (в том числе, в 8 статьях рекомендованных ВАК РФ).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 122 страницы, включая 41 рисунок, 8 таблиц и список литературы из 112 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость, изложены положения выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор проведенных ранее исследований взаимодействия водорода с металлами, в том числе, вопросы проникновения и диффузии водорода, его возможные состояния в металле, влияние свойств металлов на эффективность проникновения водорода, возможные процессы при радиационном воздействии на наводороженные образцы. Описаны известные процессы проникновения водорода в металлы. Также представлены литературные данные по защитным свойствам пленок оксида алюминия от проникновению водорода. Сделан вывод о фрагментарности и противоречивости имеющихся в общедоступной литературе данных, сравнительно небольшом количестве информации о пленках и

необходимости целенаправленного подхода к поиску условий получения пленок с заданными свойствами.

Во второй главе описаны использованные в работе методы насыщения металлов водородом и методы исследования систем «металл-водород». Насыщение образцов производилось: методом Сивертса (из газовой фазы при повышенных температуре и давлении) при температуре 500 °С, давлении 1520 торр в течении 2 ч; электролитическим методом при плотности тока 0,56 А/см² в течении 2 ч; из водородной высокочастотной плазмы (НИ ТПУ) УНМ-02 при температуре 500 °С, поглощенной мощности разряда 200 Вт, давлении в газоразрядной камере 0,25 торр в течении 2 ч; из водородной плазмы тлеющего разряда (НИЯУ МИФИ) при температуре 500 °С, давление в камере $3 \cdot 10^{-3}$ торр в течении 30 мин, энергия ионов на поверхности образца 100 эВ/атом. Нанесение тонкопленочных покрытий осуществлялось на установке «Яшма-2», давление в камере $2 \cdot 10^{-3}$ торр, потенциал смещения 800 В, ток 10 А, толщина пленки ~ 400 нм. Радиационно-стимулированное газовыделение производилось при энергии электронов 30 кэВ, плотности тока в пучке $2 \div 3$ мкА/см², давлении $2 \cdot 10^{-6}$ торр.

Представлены методы исследования систем металл-водород и описание экспериментального оборудования, а именно: установка для термодесорбции (скорость нагрева 1 °С/с, погрешность измерений 2%); вторичный ионный масс-спектрометр MS-7201M, анализатор водорода RHEN 602 (LECO), атомно-силовой микроскоп совмещенный с рамановской спектроскопией в комплексе Centaur U HR, микротвердомер ПМТ-3, оже-спектрометр «Шхуна-2». На основании сравнения с другими методами сделаны выводы о целесообразности их использования при решении поставленных задач.

В третьей главе представлены результаты разработки методики насыщения водородом металлов и исследования особенностей насыщения нано- и крупно-кристаллического титана в водородной плазме 2-х типов: в плазме высокочастотного разряда (ВЧР) (установка кафедры общей физики

НИ ТПУ) и в плазме несамостоятельного тлеющего разряда (НСТР) (установка кафедры общей физики НИ ядерного университета (МИФИ)).

На рис. 1 и 2 представлены спектры ТСГВ H_2 , полученные из образцов титана с НК и КК (крупнокристаллической) структурой после насыщения водородом в плазме ВЧР и НСТР. Обратим внимание на различия температур в максимумах спектров ($T_{\text{макс}}$) в зависимости от структуры титана, а именно, сдвиг спектров ТСГВ НК структур в высокотемпературную область относительно спектров КК структур на $\Delta T_{\text{макс}} \sim 90$ К. Из рисунков видно, что для образцов НК титана, наводороженных в ВЧР и НСТР плазме, характерно повышенное содержание водорода по сравнению с КК, это подтверждают и величины интегрального выхода водорода, представленные в табл. 1.

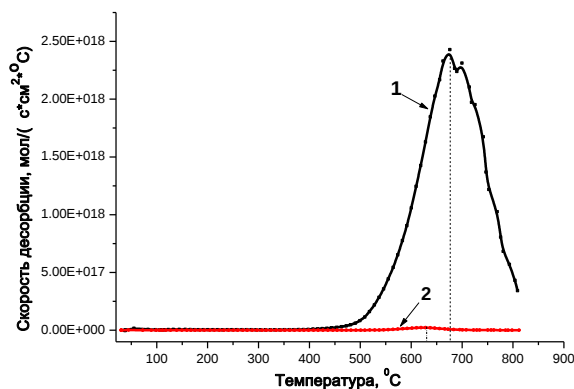


Рисунок 1 – Спектры ТСГВ водорода из образцов титана после насыщения в плазме ВЧР: 1 – НК, 2 – КК.

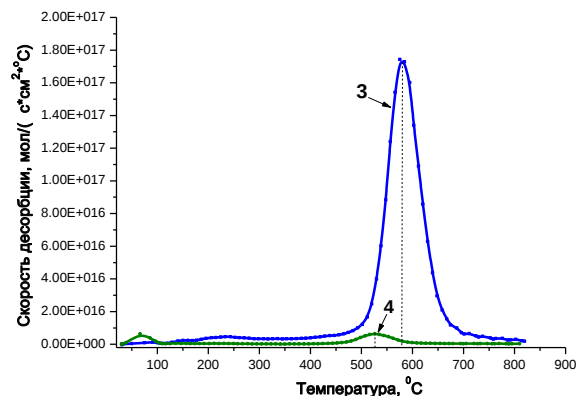


Рисунок 2 – Спектры ТГВ H_2 из образцов титана после насыщения в плазме НСТР: 1 – НК, 2 – КК.

Таблица 1 – Интегральный выход водорода из КК- и НК-титана по результатам термогазовыделения

Титан	Интегральный выхода водорода, 10^{18} , мол./см ²	
	НК	КК
ВЧР	385	2,31
НСТР	16,36	0,99

Таким образом, НК титан в силу большой развитости границ зерен и в силу способности титана создавать большое количество гидридов является материалом перспективным для аккумулирования водорода, в которых водород может храниться в виде зернограницных гидридов.

Состояние водорода после плазменного внедрения в образцы титана, прежде всего, зависит от условий самого внедрения (потенциал плазмы

относительно образца, плотность и состав плазмы и пр.). В плане эффективного накопления водорода с целью создания твердотельных контейнеров-хранилищ водорода более приемлема плазма высокочастотного разряда как с точки зрения возможности создания беспримесной водородной плазмы, так и с точки зрения наиболее эффективного внедрения.

В четвертой главе представлены результаты исследования системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ на предмет защитных свойств от проникновения водорода из внешней среды (в 3-х агрегатных состояниях); и на предмет выхода водорода из насыщенного образца через плёнку Al_2O_3 , полученную методом магнетронного напыления. Исследования проводились методами послойного анализа ВИМС, ЭОС, рамановской спектроскопии и наноиндентирования. Кроме того, представлены результаты по миграции водорода в системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ при радиационном воздействии (ускоренные до 30 кэВ электроны).

Для исследования способности пленки оксида алюминия препятствовать проникновению водорода, насыщение водородом производилось из сред разного агрегатного состояния (газ, жидкость, плазма). Режимы насыщения из этих сред подобраны так, чтобы интенсивности спектров ТСГВ из насыщенного сплава титана ВТ6, записывались в одном порядке величины, как показано на рис. 3.

На рис. 3 представлены зависимости выхода водорода от температуры из образцов НКTi без пленки и с плёнкой Al_2O_3 в зависимости от метода насыщения. Видно, что во всех 3-х случаях интенсивность выходов водорода в максимумах и интегральные значения (S) (величины интегрального выхода водорода в зависимости от образца и метода насыщения приведены в таб. 2) значительно выше в случае образцов без плёнок. Это подтверждает то, что данная плёнка препятствует проникновению водорода в образец, что согласуется с работами [1, 3], стоит обратить внимание, что во всех этих работах наводороживание происходило в водородной атмосфере под давлением, не превышающее 600 торр. Также в зависимости от метода

насыщения можно видеть, что после насыщения в водородной плазме и методом Сиверта наблюдаются узкие пики, в отличие от электролитического насыщения, это различие объясняется наличием на поверхности дополнительной оксидной пленки образовавшейся в процессе электролитического насыщения. Не менее важным является и положение температурных максимумов, а точнее разные энергии активации десорбции

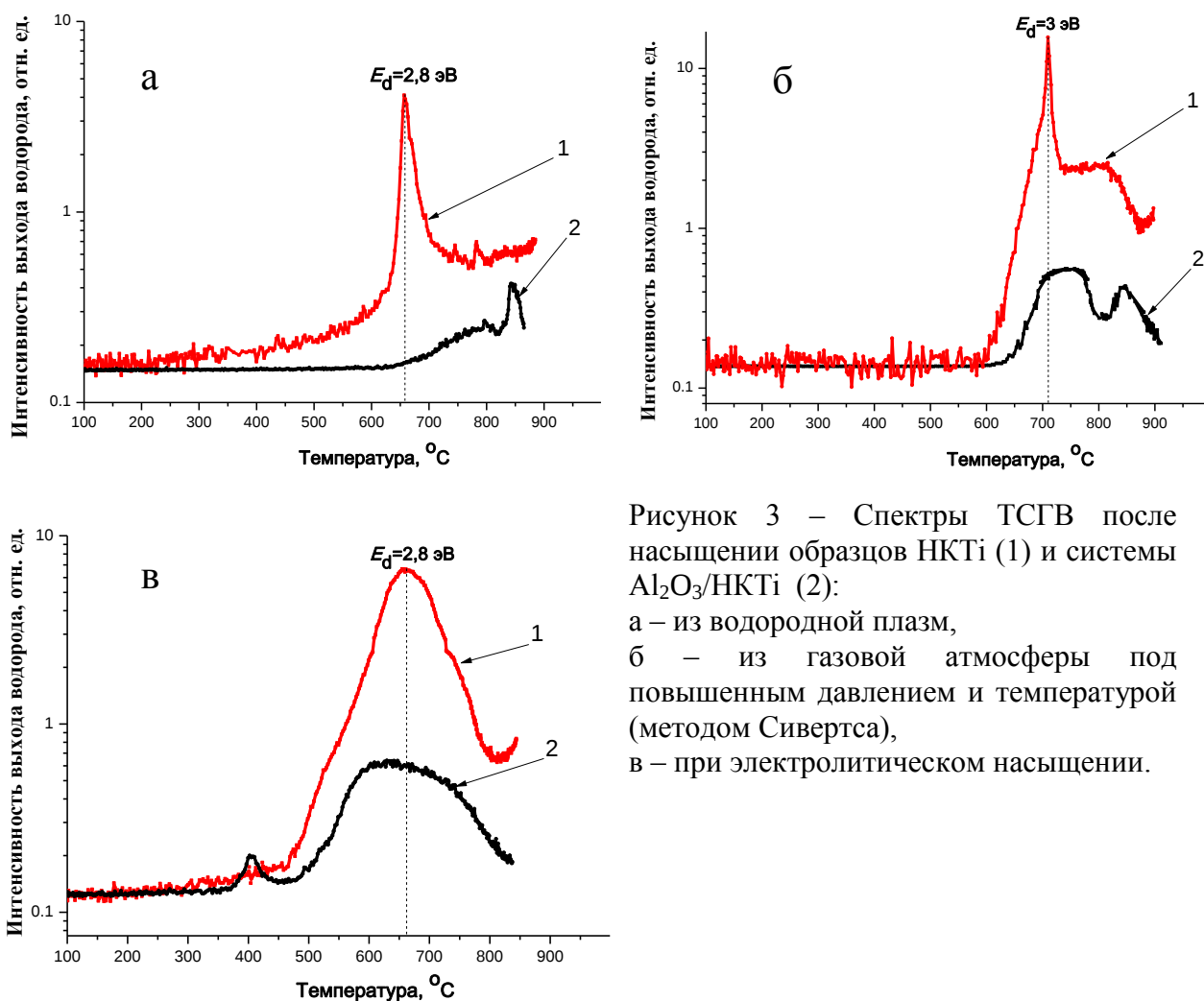


Рисунок 3 – Спектры ТСГВ после насыщении образцов НКTi (1) и системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ (2):
а – из водородной плазм,
б – из газовой атмосферы под повышенным давлением и температурой (методом Сиверта),
в – при электролитическом насыщении.

Таблица 2 – Интегральный выход водорода через пленку Al_2O_3 при насыщении системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$

	Электролитическое, отн.ед.	Из газовой атмосферы под давлением (по методу Сиверта), отн.ед.	Насыщение в плазме высокочастотного разряда, отн.ед.
$S(\text{Ti}_{\text{HK}})$	926	751	342
$S(\text{Ti}_{\text{HK}}/\text{Al}_2\text{O}_3)$	163	122	22
$S(\text{Ti}_{\text{HK}})/$ $S(\text{Ti}_{\text{HK}}/\text{Al}_2\text{O}_3)$	5,7	6,2	15,5

(E_d), так после электролитического и плазменного метода $E_d=2,8$ эВ, а по методу Сиверта $E_d=3,0$ эВ, такое различие очевидно связано с водородными ловушками разных типов.

На рис. 4–6 представлены результаты исследования физических свойств системы $Al_2O_3/HK\bar{T}i$. Пленки Al_2O_3 наносились методом магнетронного распыления как на исходные образцы $NK\bar{T}i$ так и на насыщенные водородом из плазмы высокочастотного разряда. Исследования проведены методами послойного анализа ВИМС, ЭОС, рамановской спектроскопией.

На рис. 4 представлены распределения выхода вторичных ионов водорода, полученные методом ВИМС при распылении системы $Al_2O_3/HK\bar{T}i$ до и после насыщения подложки водородом. Из рисунка видно, что в исходных плёнках Al_2O_3 (до насыщения подложки водородом) на поверхности образца уже присутствует водород, концентрация которого убывает к границе "плёнка–подложка". Наличие этого водорода можно объяснить обогащением вакуумного объёма установки Яшма-2 водородсодержащими компонентами масляных средств откачки, обеспечивающими необходимое давление в установке.

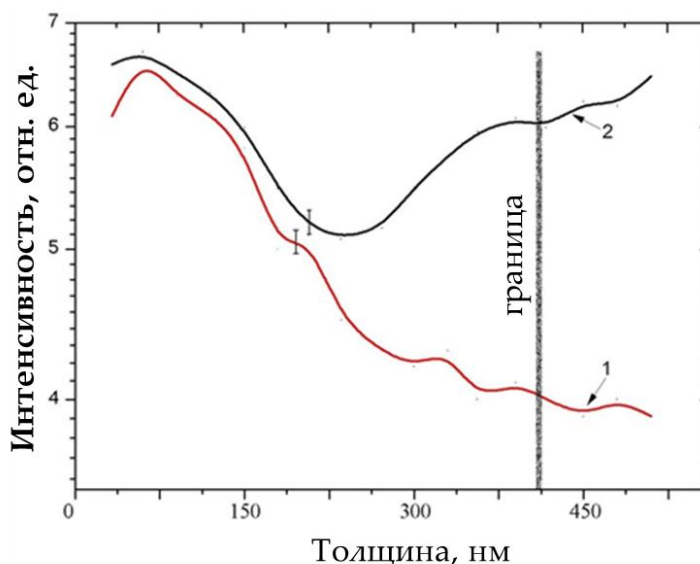


Рисунок 4 – Распределения водорода H_2 по глубине в системы $Al_2O_3/HK\bar{T}i$ (метод ВИМС): 1 – до насыщения подложки водородом, 2 – после насыщения

Кривая 2 указывает на увеличение содержания водорода в толщине пленки от ~200 нм (~50% толщины плёнки) вплоть до титановой подложки и далее. Наличие водорода в напыляемом слое оксида алюминия может быть объяснено тем, что перед нанесением пленки, производилась ионная очистка поверхности образцов и лишь после этого напылялась пленка. Таким образом был распылен верхний слой естественного оксида, что привело к десорбции водорода из подложки в пленку при воздействии магнетронной плазмы. До глубины 200 нм расхождение в поведении кривых 1 и 2 лежит в пределах ошибки (ошибка показана вертикальными черточками на кривых).

На рис. 5 показаны результаты исследований методом ОЭС. На рис. 5a показаны послойные распределения основных элементов в плёнке Al_2O_3 , на ненасыщенной водородом подложке НКTi, на рис. 5b – та же плёнка на насыщенной подложке. Видно, что эти профили подобны, за исключением переходной зоны "плёнка–подложка", в которой профили значительно уширены в случае насыщенной водородом подложки. Поскольку образцы различаются только тем, что пленка на одном из них получена в условиях, когда подложка насыщена водородом, то указанное уширение необходимо связывать с проникновением водорода в плёнку в процессе её нанесения (рис. 5a). На это указывает также рис. 5c, на котором показан химический сдвиг спектра оже-электронов из атомов кислорода. Видно, что имеет место значительный химический сдвиг спектра при переходе от пленки к подложке. Известно, что химический сдвиг в ЭОС и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обусловлен изменением первоначальной энергии связи электронов в атоме, вызванной изменением электронного окружения атома. Поскольку в спектрах оже-электронов из атомов алюминия и титана химических сдвигов при тех же условиях не наблюдается, то изменение электронного окружения кислорода можно связывать только с водородом. То есть, можно сделать предположение, что в переходной зоне "плёнка–подложка" в процессе нанесения плёнки формируются соединения металлические гидроксиды. Такое предположение подкрепляется

следующими результатами, полученными методом комбинационного (рамановского) рассеяния света (рис. 6).

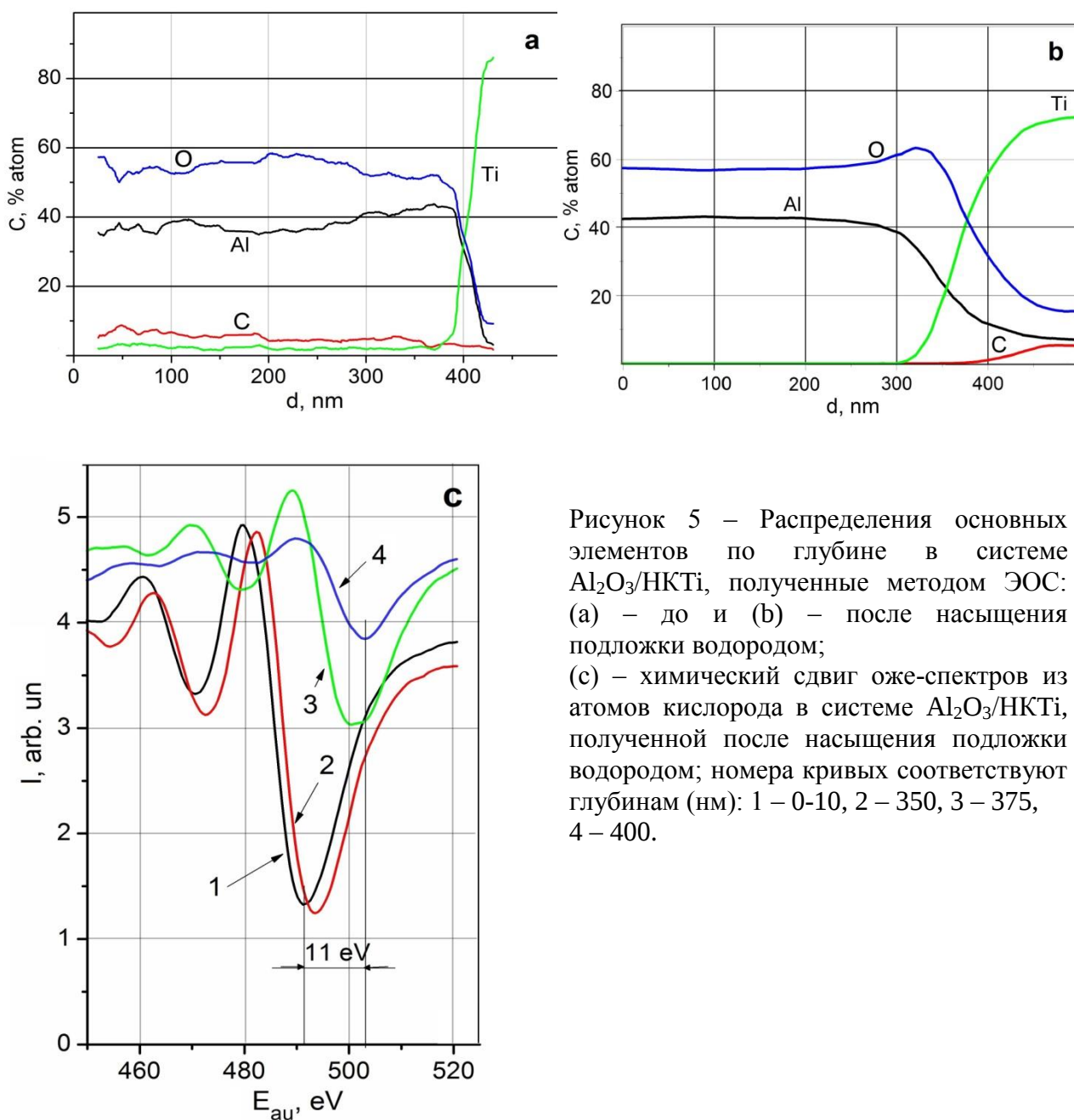


Рисунок 5 – Распределения основных элементов по глубине в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HK Ti}$, полученные методом ЭОС: (а) – до и (б) – после насыщения подложки водородом; (с) – химический сдвиг оже-спектров из атомов кислорода в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HK Ti}$, полученной после насыщения подложки водородом; номера кривых соответствуют глубинам (нм): 1 – 0-10, 2 – 350, 3 – 375, 4 – 400.

На рис. 6а показано микроскопическое изображение склона кратера, полученного при анализе методом ВИМС (пучок Ar^+ , $E=6$ кэВ, угол падения пучка на поверхность 45°). Стрелками показаны точки, в которых измерялись спектры рамановского смещения, показанные на рисунках 6б и 6с (стрелка 1 – дно кратера, 14 – поверхность плёнки Al_2O_3). Соответственно, на рис. 6б и 6с номера кривых соответствуют точкам показанным стрелками на рис. 6а.

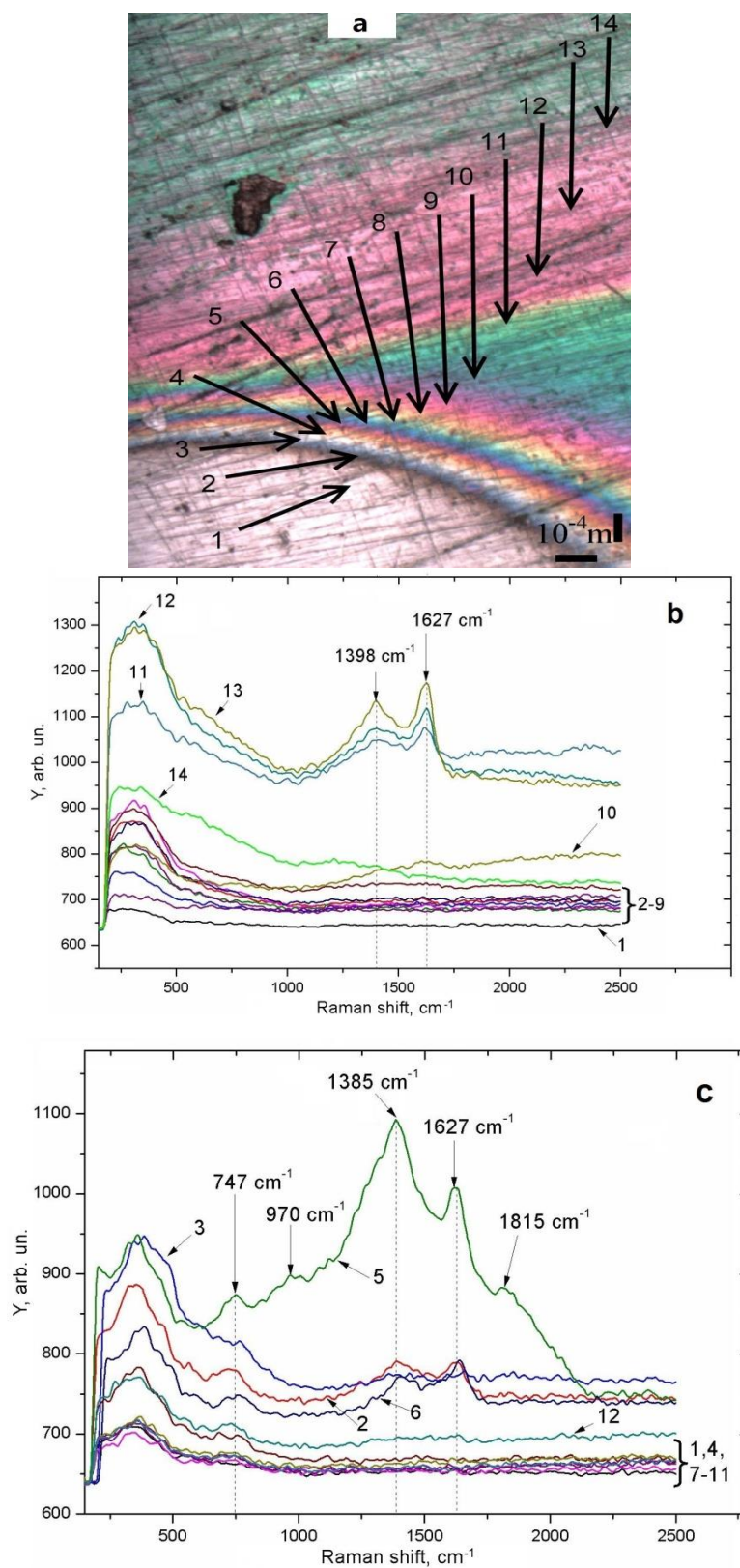


Рисунок 6 – Изображение склона кратера на поверхности системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HKTi}$ распыленной пучком Ag^+ и спектры рамановского смещения: а) склон кратера, номера точек на изображении соответствуют номерам кривых на спектрах; б) спектры из образцов с ненасыщенной водородом подложки; с) из образцов с насыщенной водородом подложкой.

При этом спектры рис. 6b получены с насыщенного водородом образца НКTi до напыления плёнки, рис. 6с – с ненасыщенного.

Сравнение данных, представленных на рис. 6b, 6с выявляет следующее:

1. В зависимостях интенсивности рамановского рассеяния от их рамановского сдвига при анализе обоих типов образцов наблюдаются полосы и пики в области $100\text{--}700\text{ см}^{-1}$, что характерно для комбинационного рассеяния на сложных оксидах алюминия [3] и титана [4].

2. Для пленки, нанесённой на насыщенную подложку, наблюдаются линии в области $1250\text{--}1850\text{ см}^{-1}$, характерные для гидроокислов алюминия. Для ненасыщенного образца линии при 1398 и 1627 см^{-1} (соответствующие гидроокислу алюминия [2]) присутствуют на поверхности плёнки, а для насыщенного практически те же линии (1385 и 1627 см^{-1}) на границе раздела плёнка–подложка. Для плёнки, нанесённой на насыщенную водородом подложку, характерно появление в спектрах на границе раздела дополнительных пиков 747 , 970 и 1815 см^{-1} , соответствующих гидроокислам титана.

Таким образом, в процессе магнетронного нанесения плёнки, водород проникает из образца в плёнку и в узкой приграничной области формируются гидроокислы титана и алюминия.

На рис. 7 и табл. 3 приведены результаты исследования выхода водорода при одновременном нагреве и облучении электронами системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ через пленку Al_2O_3 нанесённую на НКTi, предварительно насыщенный водородом. Заметим, что в силу малой плотности тока электронного пучка, радиационный нагрев образца не превышал 80°C . Дополнительный нагрев образца начинался после стабилизации температуры радиационным нагревом (80°C). Наибольшая интенсивность выхода водорода при радиационном воздействии наблюдается после насыщения в ВЧ плазме, а наименьшая – на образце после насыщения в ВЧ плазме и нанесения пленки Al_2O_3 . Содержание водорода в образцах перед облучением и после определялось

методом ТСГВ. Данные по интегрированию спектров ТСГВ приведены в табл. 3.

В описанных зависимостях проявляются защитные свойства оксидной пленки алюминия. Сравнение величин в 2 и 3 столбцах табл. 3 показывает, что пленка в 1,64 раза уменьшает выход водорода из образца в результате облучения электронами с одновременным нагревом образца; и в 4,5 раза, если облучения и нагрева не производилось. Из сравнения результатов представленных на рис. 2 и 7, можно видеть, что при облучении ускоренными электронами ($E_{эл}=30$ кэВ, $J=2\div3$ мкА·см⁻²) температура выхода водорода понижается на 200 – 250 °С.

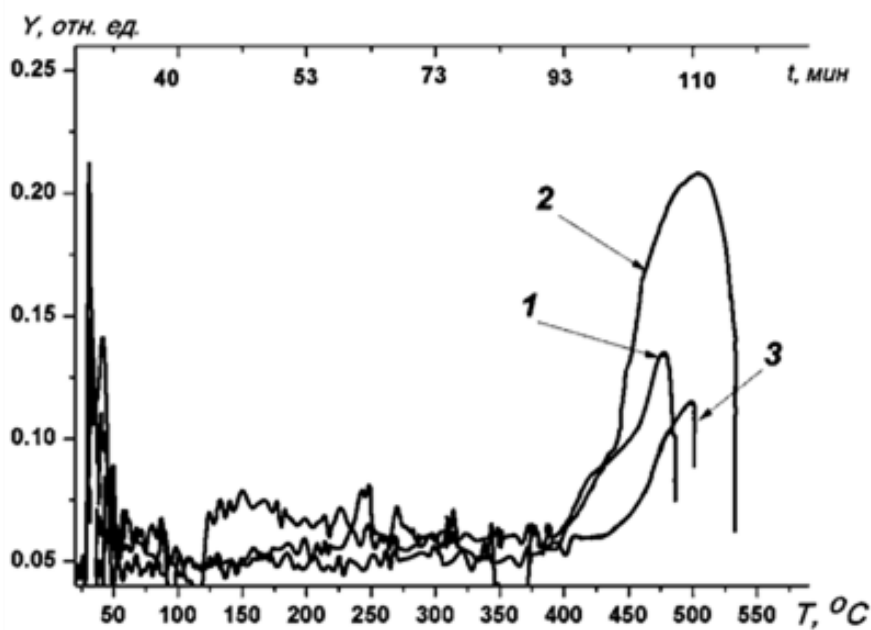


Рисунок 7 – Выход водорода из сплава НК титана марки ВТ-6 под действием электронного пучка ($E_{эл}=30$ кэВ плотность тока на образце $J=2\div3$ мкА·см⁻²) с одновременным нагревом образца, 1 – исходный, 2 – насыщенный в ВЧ плазме, 3 – насыщенный в ВЧ плазме, после чего покрытый пленкой Al_2O_3 .

Таблица 3 – Интегральный выход водорода из образцов сплава ВТ6 после РСГВ и ТСГВ

Тип образца Тип воздействия	Исходный (в состоянии поставки)	НК титан после насыщения в водородной ВЧ плазме	$Al_xO_{1-x}/Ti_{НК}$ после насыщения $Ti_{НК}$ в ВЧ плазме и нанесения плёнки Al_xO_{1-x}
Интегральный выход, усл. ед.			
РСГВ	30,8	44,1	26,3
ТСГВ после РСГВ	169,5	153,7	251,3
ТСГВ без РСГВ	140,9	1445,7	321,3

Основные выводы:

1. Эффективность поглощения водорода в нанокристаллическом состоянии сплава Ti–6Al–4V более чем на два порядка превышает эффективность поглощения крупнокристаллическим при насыщении в плазме высокочастотного разряда, что связано с большой развитостью границ зерен и способностью НК титана создавать большое количество зернограничных гидридов.
2. Эффективность насыщения водородом образцов титана в высокочастотной водородной плазме, созданной в кварцевом реакторе, растёт с ростом мощности поглощенного плазмой высокочастотного излучения вплоть до значений 200 Вт. Более высокие мощности разряды ведут к модификации поверхности и обогащению кислородом с образованием О–Н связей. При этом кислород выделяется из стенок кварцевого реактора под воздействием ВЧ-излучения.
3. Эффективность насыщения титана водородом и состояние водорода в образцах (тип ловушек) существенно зависят от агрегатного состояния среды из которой происходит насыщение, и параметров этой среды, так при плазменном внедрения в образцы нанокристаллического титана от потенциала плазмы относительно образца, плотности, зарядового состава и температура плазмы.
4. Температуру извлечения водорода из металлгидридных аккумуляторов можно понизить на 200–250°C, если их нагревать в условиях облучения поверхности ускоренными до энергий $E \sim 30$ кэВ электронами при плотности тока в пучке $J = 2\text{--}3$ мкА · см⁻².
5. Эффективным способом насыщения водорода из плазмы в объём образца является ситуация, когда на поверхность образца поступают ионы плазмы с тепловыми энергиями. В условиях, когда ионы плазмы ускоряются до энергий ~ 100 эВ/атом, внедрение водорода ограничивается приповерхностной областью из-за создания поверхностных радиационных дефектов, которые являются эффективными ловушками

водорода. Создаваемый при этом гидридный слой препятствует проникновению водорода в объем образца.

6. Эффективный коэффициент диффузии водорода измеренный in-situ методом мембраны в НК титане Ti-6Al-4V ($1 \cdot 10^{-14}$ м²/с) более, чем в 3 раза ниже, чем в КК титане ($3,2 \cdot 10^{-14}$ м²/с), при этом, содержание водорода в НК мембране после проведения эксперимента оказывается 2,5 раз выше, чем в КК мембране. Таким образом, различия в величинах коэффициента диффузии в НК и КК мембранах, измеренных данным методом, объясняются большей эффективностью захвата атомов водорода из потока водорода, пересекающего НК мембрану.
7. При нанесении плёнок оксида алюминия магнетронным напылением на образцы НК титана, предварительно насыщенные водородом происходит проникновение водорода из образцов вглубь плёнок. Эта проникновение ограничивается областью вблизи границы раздела "плёнка–положка" (затрагивает ~ 200 нм плёнки) и приводит к формированию гидроокислов алюминия и титана.

Цитированная литература

1. Junichiro Yamabe, Saburo Matsuoka, Yukitaka Murakami. Surface coating with a high resistance to hydrogen entry under high-pressure hydrogen-gas environment // International journal of hydrogen energy. 2013. – P. 10141–10154.
2. Xiao-Hong G., Guang-Hao Ch., Chii Sh.. ATR-FTIR and XPS study on the structure of complexes formed upon the adsorption of simple organic acids on aluminum hydroxide // J. Environ. Sci., 2007. – V. 19. – P. 438.
3. Abubaker M., Taylor A., Ferns G., Herman H. Differences in Raman spectra of aluminium treated brain tissue sample // Internet J. Toxicol., 2007. – V. 4. – №2.

4. Mihailova B., Valtchev V., Mintova S., Faus A.C., Petkov N., Bein T.. Interlayer stacking disorder in zeolite beta family: a Raman spectroscopic study // Phys. Chem. Chem. Phys., 2005. – V. 7. – P. 2756.

Основные публикации по теме работы

1. Сыпченко В.С. Особенности плазменного насыщения нанокристаллических и крупно-кристаллических образцов титана водородом и дейтерием / Сыпченко В.С., Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И., Сигфуссон Т.И., Кудрявцева Е.Н., Душкин И.В., Хоружий В.Д., Грабовецкая Г.П., Степанова Е.Н., Чистякова Н.В. // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. Т.76 – №6. – с. 803–806.
2. Сыпченко В.С. Особенности накопления водорода в металлах при насыщении в плазме, электролите и в водородной атмосфере под давлением / Сыпченко В.С., Никитенков Н.Н., Сигфуссон Т.И., Тюрин Ю.И., Кудрявцева Е.Н., Хашхаш А.М., Чернов И.П., Хоружий В.Д. // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т.76 – №6. – с. 794–797.
3. Сыпченко В.С. Стимулированный выход водорода из палладия и титана при термическом и радиационном воздействии / Краснов Д.Н., Евтеева Н. А., Сигфуссон Т. И., Тюрин Ю. И., Сыпченко В.С., Чернов И.П. // Известия вузов. Физика. – 2012 – Т. 55 – №. 11/2 – с. 251–255.
4. Сыпченко В.С. Диффузия водорода в субмикрокристаллическом титане / Грабовецкая Г.П., Никитенков Н.Н., Мишин И.П., Душкин И.В., Степанова Е.Н., Сыпченко В.С. // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322 – №2. – с. 55–59.
5. Сыпченко В.С. Исследование температурного и радиационного воздействия на систему “оксидная пленка алюминия–нанокристаллический титан” / Сыпченко В.С., Никитенков Н. Н., Тюрин Ю. И., Душкин И. В., Киселева Е.С., Юрьев Ю.Н. // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т 78 – № 6. – с. 743–746.

6. Сыпченко В.С. Исследование влияния параметров низкотемпературной водородной плазмы на эффективность насыщения материалов водородом / Сыпченко В.С., Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И., Хоружий В.Д., Сигфуссон Т.И. // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 11/3. – с. 110–116.
7. Sypchenko V.S. Study of the hydrogen–metal systems. // Nikitenkov N.N., Sypchenko V.S., Hashhash A.M., Sigfusson T.I., Kudryavtzeva E.N., Tyurin Yu.I., Chernov I.P. / Acta physica polonica. – 2012. – V. 121. – P. 78–81.
8. Sypchenko V.S. Interaction of Al_2O_3 thin films deposited on nanocrystalline titanium with hydrogen / Nikitenkov N.N., Vilkhivskaya O.V., Nikitenkov A.N., Tyurin Yu.I., Sypchenko V.S., Shulepov I.A. // Thin Solid Films. – 2015. – V. 591. – P. 169–173.