

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»**

На правах рукописи

Сыпченко Владимир Сергеевич

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

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

**Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, с.н.с.
Никитенков Николай Николаевич**

Томск 2016

Оглавление

Основные условные обозначения и сокращения.....	5
Введение	6
ГЛАВА 1. ПРОНИКНОВЕНИЕ И СОСТОЯНИЕ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ.....	13
1.1 Факторы, влияющие на проницаемость и растворимость водорода	14
1.2 Диффузия водорода в металлах и сплавах.....	19
1.3 Взаимодействие водорода с титаном	21
1.4 Методы наводороживания металлов и сплавов.....	23
1.5. Влияние термического и радиационного воздействия на выход водорода из металлов	27
1.5.1 Влияние температуры на десорбцию водорода	27
1.5.2 Радиационно-стимулированная десорбция.....	29
1.6 Защитные покрытия от проникновения водорода в объём материала ..	32
1.6.1 Влияние поверхностных процессов на проникновение водорода	32
1.6.2 Покрытие на основе Al_2O_3	34
Выводы	36
ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Постановка задачи.....	37
2.2 Объекты исследования.....	39
2.3 Методы насыщения водородом	40
2.3.1 Насыщение водородом из газовой фазы при нагревании (метод Сивертса)	40
2.3.2 Электролитическое насыщение водородом	41
2.3.3 Насыщение из водородной плазмы	42
2.4 Нанесение покрытий Al_2O_3 методом магнетронного напыления	47
2.5 Методы исследования десорбции газов	50

2.5.1 Экспериментальная установка термодесорбционной спектрометрии «МИКМА»	50
2.5.2 Установка для изучения термо- и радиационно-стимулированного газовыделения	52
2.6 Исследование проницаемости водорода через металлические мембраны	55
2.7 Метод измерения микро- и нанотвердости	57
2.8 Спектральный конфокальный комплекс Centaur UHR	60
2.9 Метод электронной оже-спектрометрии	62
2.10 Анализатор водорода RHEN602 фирма LECO	65
2.11 Метод вторичной-ионной масс-спектрометрии (ВИМС)	66
Выводы	66
ГЛАВА 3. СРАВНЕНИЕ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРУКТУРЫ И МЕТОДА НАСЫЩЕНИЯ.....	68
3.1 Влияния параметров низкотемпературной водородной плазмы на эффективность накопления водорода в сплаве титана	68
3.2 Особенности плазменного насыщения водородом нано- и крупнокристаллических образцов сплава титана.....	73
3.2.1 Накопление водорода в нано- и крупнокристаллических образцах сплава титана	74
3.2.2 Накопление дейтерия и водорода в нано- и крупнокристаллических образцах сплава титана	76
3.3 Насыщение образцов нанокристаллического сплава титана из разного агрегатного состояния	83
3.4 Исследование диффузии водорода в нано- и крупнокристаллическом сплаве титана	84
Выводы	87
ГЛАВА 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С СИСТЕМОЙ «ОКСИД АЛЮМИНИЯ НА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТИТАНЕ».....	89
4.1. Приготовление образцов и методы исследования.....	89

4.2 Свойства системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ полученной магнетронным напылением на подложку насыщенную и ненасыщенную водородом	92
4.3 Особенности насыщения водородом системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ из плазмы, электролита и водородной атмосферы под давлением	99
4.4 Исследование температурного и радиационного воздействия на НКTi и систему $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$	103
Выводы	107
Заключение	108
Список литературы	112

Основные условные обозначения и сокращения

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ВП – водородная плазма

ВИМС – вторичная-ионная масс спектрометрия

ККТi – крупнокристаллический титан

НКТi – нанокристаллический титан

ВЧР – высокочастотный разряд

НСТР – несамостоятельный тлеющий разряд

РСГВ – радиационно-стимулированное газовыделение

РС – рамановская спектроскопия

ТД – термодесорбция

ТСГВ – термо-стимулированное газовыделение

ЭОС – электронная оже-спектроскопия

ЭСД – электронно-стимулированная десорбций

Введение

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 Al_2O_3 /металл с водородсодержащими средами в различных агрегатных состояниях. Важнейшие свойства системы Al_2O_3 /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 [1].

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) [2].

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 гидроксида. В литературе имеются данные, указывающие на то, что плёнка Al_2O_3 является эффективным барьером для водорода [3].

В связи с выше изложенным, в данной работе проведены исследования взаимодействия водорода с плёнкой Al_2O_3 , нанесённой на нанокристаллический титан (Al_2O_3 /НКТi) методом магнетронного распыления. С одной стороны, плёнка выступает в качестве «барьера» препятствующей выходу водорода из НКТi, а с другой стороны влияние защитных свойств пленки на проникновение водорода из окружающей среды через пленку при насыщении системы Al_2O_3 /НКТi водородом. При этом насыщение водородом проводилось из сред разного агрегатного состояния. Таким образом, исследования взаимодействия водорода с тонкими пленками на функциональных и конструкционных материалах (в частности системы Al_2O_3 /НКТi) 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 [3] указывается, что плёнка Al_2O_3 является эффективным барьером для водорода при насыщении по методу Сивертса 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.

В связи с этим **целью настоящей работы являлось** 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 поставленной 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 (по методу Сивертса), низкотемпературной плазмы].

4. Исследовать закономерности поведения водорода при магнетронном нанесении покрытия оксида алюминия на насыщенный водородом нанокристаллический сплав титана.

5. Исследовать закономерности поглощения водорода тонкоплёночной системой «оксид алюминия на нанокристаллическом сплаве титана» 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 титана» 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 $200\text{--}250$ °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 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.

Практическая значимость работы подтверждается участием в работах по следующим темам:

1. Грант РФФИ, проект № 07-08-00300-а «Накопление и диффузия водорода в металлах и выхода водорода из металлов в условиях воздействия ионизирующих излучений» (2007-2009гг.).

2. Государственное задание "Наука" в рамках научного проекта № 1524.

3. Постановление Правительства РФ от 09.04.2010 N 220 "О мерах по привлечению ведущих ученых в российские образовательные учреждения высшего профессионального образования". Направление научных исследований – "Технология водородной энергетики". Договор № 11.G34.31.0003 от 30 ноября 2010 г.

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 10×5×0,1 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, вторично-ионная масс-спектрометрия, электронная оже-спектрометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, измерение коэффициента диффузии водорода in-situ методом мембраны, газовая масс-спектрометрия, анализатор водорода фирмы RHEN-602 фирмы «LECO», нанотвердомар NanoHardnessTester” фирмы CSEM .

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 – гидрокислы 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. Материалы диссертации представлены на Международных и Всероссийских конференциях и семинарах: Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью»; XX (Звенигород, 2011) и XXI (Ярославль, 2013); Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук в рамках Всероссийского фестиваля науки (Томск, 2011); представление и презентация проекта «Технологии водородной энергетики»

на IV Международной выставке «Перспективные технологии XXI века» в рамках 3-его Международного форума 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 – 2014); 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 8 статьях рекомендованных ВАК России, 10 статьях в журналах входящих в базу данных SCOPUS.

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.

ГЛАВА 1. ПРОНИКНОВЕНИЕ И СОСТОЯНИЕ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ

Водород, попадающий в металл в условиях плавки и разливки, а также химических, электрохимических и газоразрядных процессов является одной из основных причин возникновения в нем таких дефектов как раковины, пузыри, трещины. Одним из самых серьезных последствий наличия водорода в металлах являются также флокены, вопрос о механизме образования которых и мерах борьбы с ними до сих пор недостаточно исследован.

Однако и в отсутствие этих макроскопических дефектов водород вызывает заметное ухудшение пластических свойств металла (водородная хрупкость), приводящее нередко к разрушению изделий, работающих в условиях больших (длительных или знакопеременных) приложенных нагрузках.

Естественно, что для разработки эффективных мер удаления водорода из металлических изделий (или предупреждения их газонасыщения), а следовательно, и для улучшения их эксплуатационных свойств необходимо располагать надежной качественной и количественной информацией о температурно-концентрационных зависимостях коэффициентов диффузии, растворимости и проникновения водорода в металлы.

Как известно, параметры, характеризующие поведение водорода в металлах, сильно зависят от природы металла, степени его чистоты, количества и вида легирующих элементов, наличия напряжений, макро- и микродефектов и ряда других факторов, часть из которых можно контролировать лишь приближенно [4]. Именно этим, по-видимому, объясняется разноречивость сведений, имеющих в литературе, о свойствах растворенного в металлах водорода, а также о зависимости его легко-подвижной и захваченной в «ловушки» доли от внешних параметров и состава металла.

Водород в металлах может находиться в различных состояниях: в виде химического соединения – гидрида или положительно заряженного иона – протона. В случае, когда атом водорода ионизируется до протона, атом входит в решетку металла, не нарушая ее. При этом тип решетки и металлические свойства металла сохраняются [5,6]. Совершенно по-иному взаимодействуют с водородом Ti, Zr, V, Nb, Ta, Pd и La. В этих металлах не обнаружено полной ионизации атома водорода до протона, а возникающие связи носят промежуточный характер и атом находится в возбужденном или полуионизованном состоянии [7].

Металлы, абсорбирующие водород в эндотермических реакциях (алюминий, магний, медь, железо и др.), гидридов не образуют, а в экзотермических образуют (титан, цирконий, ванадий, ниобий, тантал) [5]. Наибольшее количество водорода поглощают переходные металлы III группы. При увеличении номера группы общее количество водорода, поглощаемого металлами, уменьшается [7].

Если же металл граничит с электролитом или газоразрядной плазмой, то описанные взаимодействия усложняются специфическими процессами обмена электронами и формированием электрических полей с большими градиентами потенциала [8–10].

Первые теоретические исследования растворимости атомов водорода были приведены в работах Кривоглаза М.А. [7–11]. Дальнейшие исследования растворимости примеси в упорядочивающихся сплавах проводились в целом ряде работ [4–10, 12–21].

1.1 Факторы, влияющие на проницаемость и растворимость водорода

Содержание водорода в металлах определяется следующими факторами [17]:

- 1) состав и состояние внешней среды – донора водорода;

- 2) состояние поверхности насыщаемого материала;
- 3) химический состав и структура металла;
- 4) наличие напряжений и деформаций в металле;
- 5) время насыщения водородом;

В первой группе факторов речь идет о том, с каким агрегатным состоянием окружающей среды взаимодействует поверхность материала, например, при повышенных температурах насыщение водородом из газовой фазы, концентрация водорода в материале будет определяться температурой и давлением водорода, определяющей степень его диссоциации на поверхности [18]. При этом некоторые компоненты газовой фазы могут выступать, при насыщении водородом, в качестве катализаторов [11, 12].

При электролитическом насыщении концентрация ионов водорода, выделяющихся на катоде, в первую очередь определяется химическим составом электролита, его концентрацией и плотностью тока при электролизе. Добавление ингибиторов, может, как повышать насыщение металла водородом, например, добавки декстрина и сернокислого алюминия усиливает насыщение цинка водородом, так и понижать, причем существуют некоторые присадки, которые полностью устраняют этот процесс [7].

Вторая группа факторов, влияющих на эффективность насыщения водородом, связана с состоянием поверхности металла. Растворимость водорода, а также его диффузия, зависят от состояния поверхности металла (чистоты, наличия дефектов и т.д.) и метода ее обработки, так как диффузия начинается с адсорбции газов поверхностью металла [7]. Это имеет место при электролитическом, плазменном и высокотемпературном насыщении водородом [18, 19].

К третьей группе факторов, влияющих на насыщение водородом, относятся химический состав и структура материала (плотностью упаковки атомов в решетке). Химический состав и структура оказывают влияние на растворимость водорода в решетке металла, его поглощение и диффузию, т.е. определяют способность материала поглощать водород. Растворимость

водорода определяется и плотностью упаковки атомов в кристаллической решетке металла, чем выше плотность упаковки, тем выше энергия решетки и тем больше водорода связано в виде протонов в решетке [7]

При оценке растворимости водорода (S_H) в образцах металлов и сплавов необходимо учитывать неравномерность его распределения и наличие его атомов в междоузлиях регулярной решетки (S_H^P) и связанных с ее микронарушениями (S_H^M), макродефектах (S_H^n) (поры, трещины и др.), а также адсорбированных на внутренних (и внешней) поверхностях образца (S_H^a):

$$S_H = S_H^P + (S_H^M + S_H^n + S_H^a) = S_H^P + S_H^D, \quad (1.1)$$

где $S_H^D = S_H^M + S_H^n + S_H^a$ – содержание водорода, обусловленное дефектностью структуры образца [4].

Сложнее выражение будет для растворимости водорода в гетерогенных материалах, обусловленное как специфическими свойствами сплава самого материала, так и наличием неметаллических включений.

Процесс растворения водорода в большой группе металлов является эндотермическим ($\Delta H > 0$) [7, 11]. В связи с этим в условиях неизменности структуры металла величина S_H^P монотонно возрастает с повышением температуры по экспоненциальному закону $S_H^P \sim \exp(-\Delta H / RT)$. Количество водорода (как и других атомов внедрения), связанного с различными дефектами, достаточно быстро убывает с увеличением температуры по экспоненциальному закону, сходному с уравнением Коттрелла $S_H^M \sim \exp(U / RT)$. Полагая макро дефекты незамкнутыми и имеющими сообщение с атмосферой, найдено, что при нагреве образца $S_H^n \sim T^{-1}$ [11].

Более сложная ситуация с количеством водорода, адсорбированного на двумерных границах. В этом случае повышенная концентрация газов на поверхностях обусловлено как молекулярной (физической), так и химической (активированной) адсорбцией [4, 11]:

$$S_H^a = S_H^{a.\phi} + S_H^{a.x} \quad (1.2)$$

Поскольку в обоих случаях адсорбция ведет к уменьшению энергии системы, постольку в равновесных условиях повышение температуры должно приводить к уменьшению как $S_H^{a.\phi}$, так и $S_H^{a.x}$ (а следовательно, и S_H^a). Однако подобное состояние в реальных условиях реализуется не всегда. Так, при низких температурах хемодсорбционное равновесие недостижимо, и величина

$S_H^{a.x}$ оказывается значительно меньше равновесной и пренебрежимо малой.

В этих условиях $S_H^a \approx S_H^{a.\phi}$ и монотонно убывает с ростом температуры.

На рис. 1.1 представлены политермы $S_H^{a.x}$, ограниченные температурами T_1 и T_2 , характеризуют условие усиливающего развития процесса активированной адсорбции. При низких температурах ($T > T_1$) окклюзия водорода реальными металлами – эндотермическими

адсорбентами – определяется, в основном, взаимодействием его атомов с микродефектами. При высоких температурах ($T > T_4$) доминирующим является содержание водорода в междоузлиях регулярной решетки. В частности, для технического железа $T_3 = 300$ К, а $T_4 = 700$ К экспоненциальный рост растворимости с повышением температуры следует ожидать только при $S_H^p = S_H^d$ [4, 5, 7].

В [14] показано, что холоднодеформированная сталь может поглотить водород на 2 порядка больше, чем отожженная. В процессе деформации

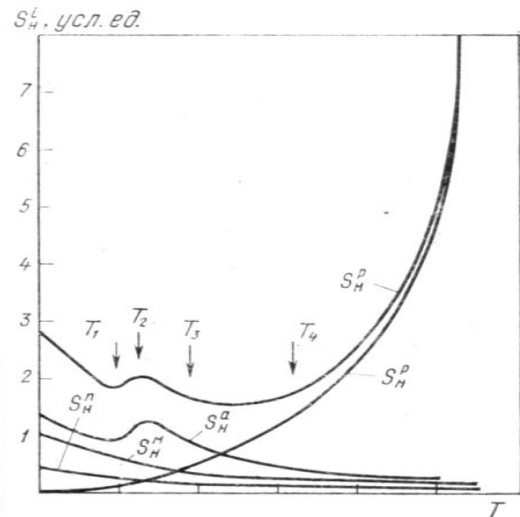


Рисунок 1.1 – Схема, иллюстрирующая влияние температуры на количество водорода, растворенного в металле (S_H^p), содержащегося в микродефектах (S_H^m) и микродефектах (S_H^n), а также на их адсорбцию поверхности металла (S_H^a) [4].

(растяжении) и одновременном насыщении водородом происходит еще более эффективное наводороживание, связанное с большими скоростями диффузии и тем, что насыщение сосредоточивается в зоне металла, прилегающей к линиям сдвигов.

Согласно теоретическим расчетам, энергия связи водорода характерная для точечных дефектов и их комплексов согласно [7] составляют: 0,21 эВ для меди, 0,24 эВ для никеля и 0,16 эВ для палладия. Энергии связи атомов водорода с вакансиями, как правило, выше и составляет 0,4–0,5 эВ, полученные экспериментальные данные составляют для железа –0,48 эВ; никеля –0,43 эВ, меди – 0,41 эВ [7].

Важную роль при растворении водорода в металле играет электронная структура металла. Экспериментальному изучению и определению энергии связи водорода с дислокациями посвящено немало работ, однако, данные часто не согласуются друг с другом, так например, энергии связи атома водорода с дислокациями лежит в интервале $0,09 \div 0,2$ эВ, согласно [16].

Искажения кристаллической решетки, развитие дислокаций и вакансий оказывают существенное влияние на процесс накопления водорода [7, 13]. Таким образом, можно различить 3 возможных случая насыщения:

- 1) металла с недеформированной решеткой;
- 2) металла с искаженной решеткой;
- 3) в процессе деформации металла.

Во всех этих 3-х случаях интенсивность накопления водорода возрастает от первого к третьему случаю. Не стоит отбрасывать тот факт, что время диффундирования водорода через образец также зависит и от окружающей среды, из которой происходит наводороживание, качества поверхности и толщины материала. Зависимость глубины наводороживания от времени имеет параболический характер, и скорость диффузии водорода в металл с увеличением времени уменьшается [20].

1.2 Диффузия водорода в металлах и сплавах

Будучи самым легким газом, водород обладает наибольшим коэффициентом диффузии. Особенно велика его способность к диффузии при повышенном давлении и высокой температуре [7, 19]. Поэтому работа с водородом в таких условиях сопряжена со значительными трудностями.

На данный момент известно, что водород, диффундирующий в металле, взаимодействует с различными дефектами, содержащимися в реальных твердых телах [21]. Наличие подобных взаимодействий приводит к изменению параметров растворения и диффузии, зависимости эффективных коэффициентов диффузии от давления водорода и толщины образца, времени диффузии и т.п.

Реальные твердые тела никогда не обладают однородной структурой и, как правило, содержат широкий набор дефектов. Поэтому при создании даже простейшей теории диффузии в двухкомпонентной системе, содержащей один тип дефектов, приходится учитывать плотность дефектов, энергетические характеристики (глубина потенциальной ямы), геометрию и размеры дефектов, их пространственную ориентацию и т.п. [1, 7, 22]. Кроме того, микроструктура существенным образом зависит от температуры образца и может изменяться при внешних воздействиях (механической деформации) или в ходе твердофазных процессов (фазовых переходах) [23–25]. Решение подобных задач на практике представляет сложную проблему, и ограничивается построением простых математических моделей, известные подходы представлены в [26, 27]. Главной особенностью диффузии водорода от диффузии других более тяжелых атомов (N, C, O), являются малая энергия активации и квантовый характер диффузии, проявляющийся в широком интервале температур.

При температурах выше комнатной начинает проявляться классический механизм надбарьерной диффузии атомов, согласно которому переход внедренного атома за единицу времени

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1.4)$$

где τ^{-1} – частота колебаний внедренного атома, U – энергия активации, равная разнице энергий в «седловой», «перевальной» точке и потенциальной энергии атома водорода в междоузлии. При тепловой энергии выше энергии активации диффузия водорода в твердом теле, подобна диффузии атомов в жидкости или газе [27].

Главная особенность диффузии водорода в сплавах состоит в том, что энергии атомов внедрения в междоузлиях и энергии активации диффузии от узла к узлу будут различными. Это связано с тем, что однотипные междоузлия в сплаве имеют разные конфигурации окружающих их атомов, которые отличаются как числом атомов одного сорта, так и симметрией их расположения [27–32].

В работах по диффузии в аморфных металлических сплавах [32–36] и в нанокристаллических (НК) материалах [1, 33–36] отмечается ряд особенностей поведения водорода в этих системах: во-первых, растворимость водорода в аморфных сплавах выше чем в поликристаллических образцах, того же состава. Это справедливо и для нанокристаллических материалов. Растворимость водорода в НКPd может в 100 раз превышать его содержание в монокристаллическом [32], тоже можно наблюдать у титана и циркония [24, 33, 34]. Во-вторых, коэффициент диффузии водорода в системах с НК состоянием сильно зависит от содержания водорода в материале [33, 36], и быстро растет с ростом концентрации водорода. При определенном содержании водорода коэффициент диффузии водорода в материалах с НК состоянием может превышать соответствующий коэффициент для крупнокристаллического состояния. Эти особенности объясняются наличием многих различающихся по энергии позиций размещения атомов водорода в неупорядоченных материалах. С ростом концентрации сначала идет заполнение позиций с наименьшей энергией (водородные ловушки), а диффузия протекает по местам с низкой энергией активации. В результате по

мере заполнения глубоких потенциальных ям с ростом концентрации водорода происходит увеличение его эффективного коэффициента диффузии [36].

Отметим еще одну характерную особенность диффузии водорода в аморфных сплавах: зависимость коэффициента диффузии от температуры в них, как правило, отклоняется от закона Аррениуса [36]. Это может быть связано как с разными энергиями активации диффузии водорода в аморфном сплаве [37], так и зависимостью степени ближнего порядка в сплаве от температуры [38]. Все это подтверждает тот факт, что диффузия газов в аморфных сплавах ближе к диффузии в несовершенных кристаллах, чем в жидкостях [39].

Существенной особенностью НК систем является наличие в них размерных эффектов [37–41], которые связаны:

- с размером зерна;
- при переходе к наноразмерным зернам возрастает роль межзеренных дефектов;
- структура границ в наноматериалах существенно отличается от поликристаллов.

1.3 Взаимодействие водорода с титаном

Взаимодействие водорода с титаном приводит к образованию продукта переменного химического состава с фазами бертоллидного типа. Эти фазы [41], в отличие от гидридов щелочных металлов, получили название «сплавообразными» гидридами или «псевдогидридами». Предполагается [5], что образование гидридов титана обусловлено взаимодействием возбужденных или частично ионизованных атомов водорода с атомами металла. Автор [37] предполагает, что в этих гидридах между атомами металла возникают «водородные мостики», аналогичные наблюдаемым в гидриде урана.

Кинетика изучения поглощения титаном водорода при высоких температурах имеет более чем столетнюю историю. При температуре близкой к комнатной наводороживания титана почти не происходит, в то время как при более высоких (выше 300 °С) температурах скорость сорбции водорода быстро увеличивается и продолжает расти вплоть до температуры плавления. После образования на поверхности гидрида титана поглощение водорода происходит с постоянной скоростью [7]. Объясняется это тем, в процессе образования гидрида титана, материал становится хрупкий и растрескивается вследствие возникновения в нем напряжений. Данные напряжения вызваны разностью удельных объемов гидрида и титана, в результате этого создается пористый слой. На скорость поглощения титаном водорода влияет чистота поверхности, так наличие окисной пленки уменьшает скорость сорбции в несколько раз [21].

На кинетику поглощения титаном водорода существенно влияет также зёрненная структура [21–24], например, образец титана с мелкозернистым состоянием в 6 раз интенсивнее поглощает водород, чем образец с крупнокристаллическом [24]. Так же если, например, в установку одновременно поместить образец с мелко- и крупнозернистой структурой, то при насыщении водородом образец с мелкозернистой структурой поглощает больше водорода, чем образец с крупнозернистой структурой. Подобный эксперимент проведен в [33–42], так при 700 °С и давлении водорода 750 торр, концентрация водорода в мелкозернистом (размер зерна менее 1 мкм) образце составила 0,105 % (вес), а в крупнозернистом – 0,057 % (вес) (размер зерна ~100 мкм), что в 1,84 раза меньше.

Кинетика поглощения водорода титаном существенно зависит и от формы зерна. Титан, состоящий из вытянутых зерен, в несколько раз быстрее поглощает водород, чем титан, имеющий равноосную структуру [43].

1.4 Методы наводороживания металлов и сплавов

Самым старым и изученным методом насыщения водородом является насыщение из газовой (водородной) атмосферы при повышенном давлении и температуре (метод Сиверста). Не менее известным способом является электролитическое насыщение металлов и полупроводников водородом. Известен также способ внедрения водорода из плазмы газового разряда. В последнее время широкое распространение получил метод ионной имплантации, поскольку он позволяет производить внедрение водорода в металл на необходимые глубины. Вопросы ионной имплантации водорода достаточно подробно описаны в обзорах [21, 43–46].

При взаимодействии нагретой поверхности металла, с водород содержащей средой, водород начинает поглощаться поверхностью до установления равновесной концентрации между сорбированным водородом и окружающей атмосферой, которая зависит от давления водорода в камере, данный закон установлен Сивертсом (закон квадратного корня). Равновесное распределение водорода между газовой фазой и металлом достигается при

$$[H_x] = K \sqrt{P_{H_2}}, \quad (1.5)$$

где $[H_x]$ – концентрация водорода в твердом растворе; P_{H_2} – давление водорода в газовой фазе; K – коэффициент распределения водорода [7, 47].

Весьма интересной является температурная зависимость скорости сорбции водорода от температуры и давления, где металлический твердый раствор и гидрид на поверхности раздела находятся в равновесии с газовой фазой при заданном давлении [11]. Для определенных систем металл – водород, в которых растворение водорода осуществляется экзотермически (в α -твердом растворе), изобары (зависимость $\ln U$ от $1/T$) обнаруживают в наиболее общем случае два максимума (рис. 1.2). Максимум в области низких температур обусловлен конкуренцией двух противоположных тенденций. Во-первых, при повышении температуры обычно увеличивается вероятность

преодоления активационного барьера, связанного с фазовым переходом (т.е. имеет место обычная зависимость типа Аррениуса). Во-вторых, для экзотермического процесса повышение температуры приводит к уменьшению среднего содержания водорода (n_H) с ростом T при определенном давлении водорода, как показано пунктирными кривыми на рис. 1.2, что противоположно первой (нормальной аррениусовской) тенденции.

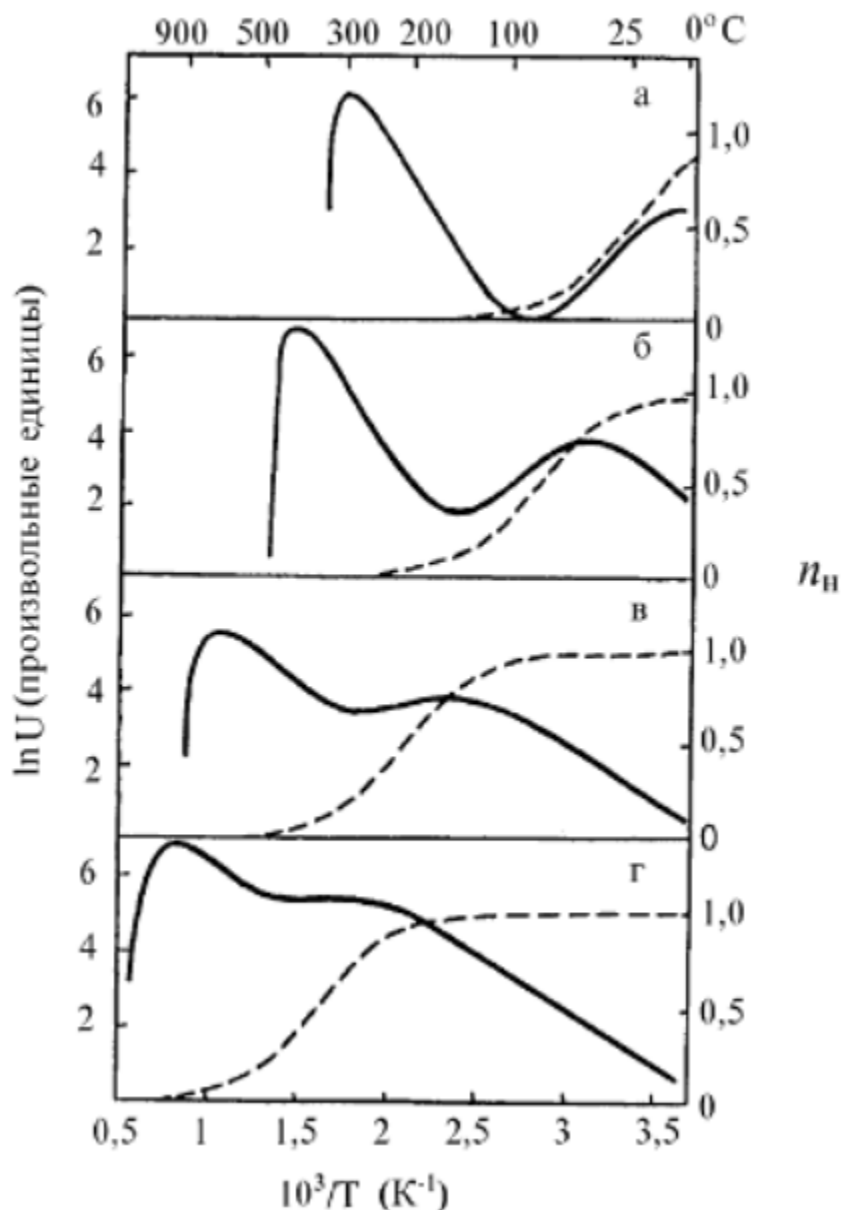


Рис. 1.2 – Температурная зависимость скорости перемещения поверхности раздела (сплошные кривые) и средней нормированной концентрации водорода в металле n_H (пунктирные кривые): а, б, в, г – температурные зависимости, полученные при последовательном повышении рабочего давления в системе согласно [11].

Таким образом, низкотемпературный максимум на кривой $\ln U(1/T)$ возникает вследствие увеличения вклада члена отвечающего за разложение и десорбцию водорода, который при достаточно высоких температурах становится преобладающим. Последняя тенденция обнаруживается во всех системах металл-водород независимо от энергетики процесса растворения водорода, тогда как первый эффект (вызывающий появление низкотемпературного максимума) свойственен только экзотермическому поглощению [11].

В некотором смысле, электролитическое насыщение водородом аналогично высокотемпературному методу из газовой фазы под высоким давлением. Поскольку путем подбора концентрации электролита и плотности тока на поверхности образца можно получить такую концентрацию водорода над поверхностью материала, которая была бы эквивалентна давлению в тысячи атмосфер при комнатной температуре или высокой температуре при нормальном давлении [23]. Кроме того, электрическое поле способствует более эффективному внедрению водорода в решетку металла.

Высокие концентрации водорода в металлах при электролитическом насыщении определяют следующие факторы:

- состав и состояние электролита;
- состояние и форма поверхности наводороживаемого металла;
- химический состав и структура металла;
- наличие напряжений и деформаций;
- время наводороживания;
- условия, препятствующие десорбции водорода.

Плотность тока, при электролитическом насыщении водородом, определяет интенсивность миграции ионов водорода к катоду [44]. Так с увеличением плотности тока эффективность накопления водорода (D_K) растет и достигает максимального значения, в зависимости от условий поставленного эксперимента. Плотности тока лежат в пределах от 0,01 до 0,1 А/м². Увеличение D_K не приводит к усилению эффекта наводороживания, это

связано с ограниченной возможностью поверхности металла поглощать водород, а также и с образованием вокруг катода сплошной зоны водородных пузырьков, которые препятствуют контакту электролита с поверхностью металла [7].

Взаимодействие газоразрядной плазмы с материалами приводит к поглощению в них рабочего газа. Этот процесс отличается от процесса взаимодействия молекулярного газа с твердым телом в силу того, что энергия частиц, поступающих из плазмы, существенно превышает тепловую энергию, и поэтому для их проникновения в твердое тело не требуется термической активации [11, 48]. Дополнительным фактором является способность энергетичных частиц, поступающих из плазмы, производить радиационные дефекты [49]. Равновесная концентрация частиц, захваченных в дефекты, зависит от скорости притока частиц к дефектам и скорости выхода из них. Первая величина определяется в основном концентрацией дефектов, концентрацией атомов в междоузлиях и коэффициентами термической диффузии. Вторая – эффективностью освобождения из дефектов [50].

Гетерогенные реакции, протекающие в водородной плазме (ВП), обусловлены взаимодействием поверхности с рядом активных частиц: атомы водорода H , возбужденные атомы водорода H^* , ионы H_2^+ , возбужденные молекулы H_2^* , протоны H^+ , метастабильные комплексы H_{MT} [11]. Вклад каждого из указанных типов частиц в общую скорость взаимодействия трудно идентифицировать при проведении процесса в самом источнике плазмы. Одним из важнейших параметров ионов плазмы является "время жизни частицы" (время до рекомбинации). Самой долго живущей частицей, после молекулы H_2 в ВП является атом водорода, время жизни которого составляет 3 с [11].

Глубина максимума распределения (средний проективный пробег) и его ширина (разброс пробегов) зависят от энергии ионов водорода и плотности материала. По мере торможения внутри металла ионы производят радиационные дефекты, при этом первичные дефекты аннигилируют

мгновенно, выживает лишь небольшая часть точечных дефектов (несколько процентов), но при этом они начинают быстро образовывать вторичные дефекты: дислокации, межузельные и вакансионные дислокационные петли и т.д. [50]. Радиационное повреждение и перенасыщение твердого тела газом может приводить также к макроскопическим изменениям в материале: аморфизации и кристаллизации, изменению текстуры, образованию новых фаз в объеме и на поверхности, сглаживанию, изменению шероховатости поверхности, формированию трехмерных новообразований на ней (конусов, нитей, вздутий, кратеров, желобков), образованию губчатой структуры приповерхностного слоя и пр. [51]. Структура материала может изменяться неузнаваемо и непредсказуемо.

1.5. Влияние термического и радиационного воздействия на выход водорода из металлов

1.5.1 Влияние температуры на десорбцию водорода

Двумя основными методами стимуляции десорбции являются тепловая и электронная. Частицы, адсорбированные на поверхности, обладают определенной энергией связи с поверхностью, и скорость их десорбции определяется фактором Больцмана. Увеличение температуры поверхности приводит к росту скорости десорбции, а десорбированные частицы могут быть обнаружены при помощи масс-спектрометров. Изучение таких зависимостей скорости десорбции может дать информацию об энергии связи адсорбата с поверхностью, а точнее об энергии десорбции (E_{des}) [28].

Для того чтобы покинуть поверхность адсорбированная частица (атом или молекула) должна обладать минимальной энергией которая выше активационного барьера, т.е. энергией десорбции E_{des} . В случае активационной хемосорбции энергия десорбции равна сумме энергии связи в хемосорбционном состоянии и энергии активации адсорбции:

$$E_{des} = E_{ads} + E_{act}, \quad (1.6)$$

где E_{des} – энергия десорбции; E_{ads} – энергия связи в хемосорбционном состоянии; E_{act} – энергия активации адсорбции.

Если хемосорбция безактивационная, энергия десорбции равна энергии связи в хемосорбционном состоянии:

$$E_{des} = E_{ads}. \quad (1.7)$$

Отметим, что в общем случае энергия десорбции зависит от покрытия адсорбата, что может приводить к выражениям для скорости десорбции значительно более сложным, чем уравнение Полани-Вигнера:

$$-\frac{dn}{dt} = kn^m = A \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)n^m$$

где n – поверхностная концентрация адсорбированных молекул или степень заполнения поверхности, k – константа скорости десорбции, A – предэкспоненциальный множитель, E_d – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – термодинамическая температура, m – порядок процесса [28]. Например, изменение энергии активации можно ожидать, если в ходе десорбции происходит фазовый переход [28]. Температура пика T_m зависит от E_{des} , порядка кинетики, начального состояния адсорбата и т.д. В случае кинетики первого порядка и с учетом того, что E_{des} и частота колебания десорбированного атома в потенциальной яме (ν_1) не зависят от покрытия, Редхед (Redhead) получил связь между E_{des} и T_m :

$$E_{des} = 3.64kT_m \left(\ln \frac{\nu_1 T_m}{\beta} \right) \quad (1.8)$$

где, k – постоянная Больцмана, T_m – температура пика, ν_1 – частота колебания десорбированного атома в потенциальной яме ($\sim 10^{13} \text{c}^{-1}$), β – скорость роста температуры (обычно порядка 1–10 K/c). На основе уравнения (1.8) построена зависимость энергии десорбции водорода от температуры пика рис. 1.3 при разных скоростях нагрева.

Отличительной особенностью термодесорбционной спектроскопии является то, что по окончании десорбируются все поверхностные частицы,

которые можно десорбировать при данной температуре. Именно поэтому данный метод привлекателен только тогда, когда после нагрева поверхность

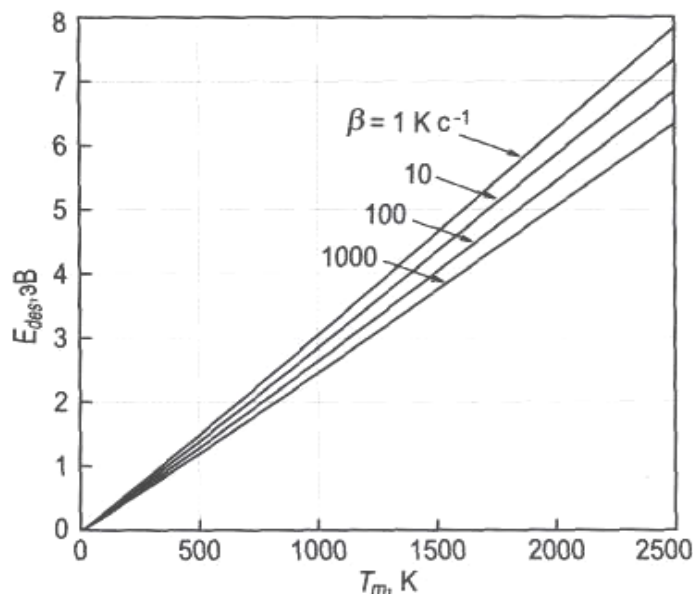


Рисунок 1.3 – Энергия десорбции E_{des} , как функция температуры пика T_m на спектре кинетики термодесорбции первого порядка и линейного роста температуры $T(t)=T_0 + \beta t$ в предположении, что $\nu_1 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ [28]

возвращается к «чистому» состоянию. При этом не стоит забывать, что детальный количественный анализ спектров термодесорбции содержит ошибки, информацию о сорбционных состояниях, что во многом подобно качественному анализу с помощью дифракции медленных электронов, широко используемому для определения общей структуры поверхности [29, 30].

1.5.2 Радиационно-стимулированная десорбция

Информация, получаемая с помощью электронно-стимулируемой десорбции (ЭСД), отлична от термодесорбционной, хотя в принципе, пороговые энергии таких процессов и распределения десорбированных частиц по энергии дают ту же информацию о связанном состоянии, что и при термодесорбции [28, 29]. Сечения десорбции для различных состояний адсорбции иногда на одной и той же поверхности оказываются значительны (на несколько порядков величины) отличающимися друг от друга. Например,

частицы, адсорбированные на местах дефектов, часто десорбируются значительно более эффективно. Это означает, что в спектрах ЭСД могут преобладать сигналы от частиц, находящихся на поверхности в меньшинстве, при этом измерение выхода может быть ценным способом слежения за заполнением таких состояний [30].

Значения энергий, используемых в спектроскопии ЭСД, лежат в диапазоне от 500 эВ и выше. Кинетическую энергию ΔE передаваемую покоящемуся атому при столкновении с электроном, можно оценить из теории столкновений по формуле:

$$\Delta E = E_0 \frac{4m_e m_a \cos^2 \theta}{(m_a + m_e)^2}, \quad (1.9)$$

где m_a и m_e – массы атома и электрона, E_0 – энергия налетающего электрона, θ – угол рассеяния.

На основании (1.9) для атомов водорода, бомбардируемых электронами с энергией 100 эВ, $\Delta E \sim 0,1$ эВ; поэтому состояние сильно связанного атома H_2 с энергией 2,3 эВ – не изменится. Но при энергиях налетающего электрона ~ 10 кэВ, переданная энергия электроном связанному атому водорода может составлять ~ 10 эВ, что вполне достаточно для его удаления с поверхности после упругого столкновения электрона с атомом образца, расположенным под поверхностным слоем. Поэтому, одним из эффективных механизмов ЭСД водорода с энергией электронов выше 10 кэВ, является прямая передача импульса от первичного электрона атому водорода. Подробнее об этом механизме представлено в [28].

Заметим, что при энергиях налетающих электронов выше 10 кэВ, эффективны процессы ионизации внутренних оболочек атомов в твердом теле, в результате которых появляются рентгеновские кванты, вторичные электроны и оже-электроны, возникающие в результате ионизации. Общее число этих частиц может превышать (вплоть до нескольких порядков) число

первичных электронов. При этом энергия этих частиц может быть достаточно, чтобы выбить с поверхности атомам водорода за пределы твердого тела.

Миграция, диффузия и выход водорода и его изотопов в металлах и сплавах изучались, в основном, при тепловом и радиационном воздействии (в «за пороговой» области) [48]. Однако проведенные исследования [50] показали, что неравновесная миграция и выход водорода и его изотопов наблюдаются и при воздействии на металлы излучения в допороговой области. Обнаружено, что в металл-водородных соединениях водороду принадлежит активирующая роль, и это связано с наличием квазиизолированных колебательно-возбужденных состояний водорода и его изотопов [52].

Исследования динамики процессов выхода водорода и его изотопов из металлов и сплавов в ходе облучения представлены в работах [31, 52–55]. В Работе [31] образцы из нержавеющей стали насыщались электролитически и из газовой фазы, что позволило изучить газовыделение в чистом виде. Результаты экспериментального исследования газовыделения под действием электронного пучка с энергией 20 кэВ и значениями токов 50, 100, 150 мкА показали, что скорость выхода водорода (десорбции) под действием пучка ускоренных электронов растет сверхлинейно с увеличением тока пучка. Температура внешней стороны образца под действием электронного пучка не превышала 60 °С. Установлено, что равновесный выход водорода при данных температурах, в отсутствие электронного пучка, незначителен.

Обнаружено также, что линейный нагрев с одновременным облучением поверхности, укоренным электронами сопровождается, у всех образцов, сдвигом температурного максимума интенсивности в низкотемпературную область [54]. Так, у нержавеющей стали [7, 17, 31] максимум газовыделения при линейном нагреве без воздействия электронным пучком приходится на 400–450 °С, а с пучком – на 80 °С.

Изучение неравновесного выхода водорода из металлов при облучении электронами показало эффективность этого вида стимуляции. Так, облучение

палладия, насыщенного водородом увеличивает в тридцать раз скорость выхода водорода по сравнению с термически равновесным [56, 57].

О нарушении термического равновесия между водородной атмосферой и кристаллической решеткой металлов свидетельствуют и эксперименты по термостимулированному выходу водорода с облучением и без облучения [52–59]. В случае одновременного разогрева образца и его облучения, максимум скорости выхода водорода в режиме линейного нагрева заметно смещен в низкотемпературную область [54].

1.6 Защитные покрытия от проникновения водорода в объём материала

1.6.1 Влияние поверхностных процессов на проникновение водорода

Проблема защиты металлоконструкций, эксплуатируемых в водородосодержащих средах, от разрушающего воздействия водорода важна для материалов склонных к водородному охрупчиванию, такие как цирконий, титан, а так же их сплавы с другими металлами. Наряду с разработкой новых сплавов перспективным направлением является создание защитных поверхностных слоев, обеспечивающих существенное снижение скорости поглощения водорода основным материалом. Теоретические и экспериментальные аспекты процессов водородопроницаемости и водородного охрупчивания при воздействии молекулярного водорода изложены в [1, 6, 11, 60–62].

Загрязненность поверхности металла из окружающей среды уменьшает вероятность проникновения водорода, это подтверждают исследования [11, 63–66] по адсорбции водорода поверхностями. Результаты работ показали, что чистая поверхность хорошо хемосорбирует водород, это указывает на ее активируемый характер хемосорбции. В то же время обнаружена частичная или полностью отсутствующая адсорбция водорода (в зависимости от метода и режимы наводороживания) на поверхность того же образца титана, если его

поверхность покрыта одним монослоем кислорода. Таким образом, барьером активации диссоциативной хемосорбции водорода является окисное покрытие на поверхности материала, при этом не стоит забывать, что размер атома водорода гораздо меньше размера других атомов внедрения (кислород, азот и т. д.), что делает возможным проникновение в пленку.

Рассматриваются два случая протекания реакций, контролируемых переносом водорода через пленку, являющиеся энергетическими барьерами для водорода [63]. В случае хорошей адгезии пленки с поверхностью, сохраняются сплошности и не разрушается в процессе реакции. При этом скорость перемещения водорода в направлении пленка-металл не остается постоянной, а уменьшается с увеличением времени реакции [11, 63].

Для процессов переноса, включающих объемную диффузию в пленке, в литературе приводится сложный анализ кинетики роста пленки, в частности, для реакций окисления [64]. Помимо объемной диффузии, к замедлению скорости перемещения поверхности раздела могут привести и другие процессы, лимитируемые переносом (например, диффузия по границам зерен, проникновение по микротрещинам и т. д.), а также механизмы (например, изменения полей напряжений, вызванные утолщением пленки).

В случае плохого сцепления пленки с поверхностью и несоответствием решеток продукта реакции и подложки, взаимодействие водорода с пленкой приводит к образованию напряжений в пленке и такая пленка начинает растрескиваться, когда ее толщина превышает некоторое критическое значение [66]. Поскольку через пленку проходит установившийся поток водорода, в данном случае скорость перемещения границы раздела остается постоянной (не зависит от времени), даже несмотря на то, что процесс гидрирования контролируется диффузией атомов через слой пленки.

1.6.2 Покрытие на основе Al_2O_3

Новые технологии в области металлургии не могут обеспечить полную защиту от водородного проникновения, но могут её «смягчить», в то время как технология тонкопленочных покрытий являются многообещающей, по мнению многих авторов [68–81]. Большинство таких исследований было выполнено в водородной среде при низких давлениях (<100 кПа) и установлено, что окисные пленки (слои) являются эффективным барьером от проникновения водорода, в частности, плёнки оксида алюминия (Al_2O_3).

В работе [67] измерили проникновение водорода через пленку Al_2O_3 под действием парциального водородного давления в пределах от 2–50 кПа и температурами в пределах от 1200–1450 °С в зависимости от толщины пленки в пределах от 50–500 нм. По результатам проведенных исследований установлено, что водородная проницаемость через пленку Al_2O_3 , оказалась на 10^2 – 10^3 раз меньше, чем у непокрытых образцов. Такой же результат был получен в работе Forgey и др. [68], где исследовались многослойные покрытия Al_2O_3 на аустенитной нержавеющей стали (AISI 316L) и мартенситной стали (DIN 1.4914) полученные методом алюминирования. Измерили прохождение водорода через покрытие с эффективной толщины в пределах от 18–44 мкм. Установлено, что при таких толщинах покрытия толщина не влияет на проницаемость водорода и защитные свойства пленки Al_2O_3 .

Perujo A. и др. [69] наносили вакуумно-плазменным распылением многослойное покрытие Al_2O_3 (слои $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Al}$) на мартенситную сталь (DIN 1.4914). Многослойные покрытия Al_2O_3 показали высокую стойкость к проникновению дейтерия. Зависимость скорости проникновения дейтерия от давления, полученные Perujo и др., указывает, что скоростью проникания дейтерия через поверхность можно управлять.

Murray G.T. и др. [70] измерили предел прочности осаждённых покрытой Al_2O_3 , SiO_2 и Si_3N_4 на мартенситную сталь, с последующим наводородживанием ($P=13,8$ МПа, $T=202$ °С в течение 24 ч). Содержание

водорода в покрытиях образца не было определено, но авторы указывают, что влияние водорода на поверхность покрытия Al_2O_3 не оказывает никакого воздействия и не приводит к деформации.

Song R.G. [70, 72] наносил на аустенитную нержавеющую сталь, покрытие Al_2O_3 толщиной 150 мкм методом магнетронного плазменного напыления, с последующим наводороживанием при давлении в водородной атмосфере 24 МПа и температуре 200 °С в течении 14 суток, с последующим измерением его содержания. Содержание водорода с покрытием составляло 30,2 ppm, в то время как для образцов без покрытия 39,5 ppm. Устойчивость пленки Al_2O_3 к проникновению газообразного водорода под воздействием высокого давления (МПа), полученного SongR.G., значительно ниже, по сравнению давлениями водорода (мкПа) [76–80].

Как уже упоминалось выше, большинство исследований по защитным свойствам от проникновения водорода были выполнены в водородной атмосфере низкого давления (кПа), хотя есть некоторые исследования и при более высоких давлениях (МПа), результаты которых представлены в [74, 80, 81] где авторы утверждают, что защитные свойства пленки по водороду могут снижаться при увеличении водородного давления.

В работе Yamabe J. [75] представлены многослойные покрытия (толщина слоя ~ 300 нм), с высокой стойкостью к проникновению водорода из водородной среды под высоким давлением. Были исследованы двухслойные ($Al_2O_3/Fe-Al$) и трехслойные ($Al_2O_3/Al_2O_3/FeAl$) покрытия, нанесенные на цилиндрические трубки из аустенитной нержавеющей стали путем погружения в расплавленный сплав алюминия. Образцы с покрытием подвергались воздействию газообразного водорода при 10–100 МПа при 270 °С в течение 200 ч. В результате оба покрытия показали высокую стойкость к водороду при 10 МПа. Тем не менее, стойкость двухслойных покрытий явно уменьшается с увеличением давления, в отличие от трехслойного покрытия, которые показали превосходные защитные свойства от водорода в широком диапазоне давлений 10–100 МПа.

Выводы

Проведенный анализ работ различных авторов по взаимодействию водорода с металлами показал, что важную роль в распределении и накоплении поглощенного водорода играют дефекты и размеры зерен. Показано, что конечными продуктами взаимодействия водорода с титаном являются гидриды титана. Насыщение водородом титана и его сплавов оказывается возможным и при низких температурах. Наличие внешних или внутренних напряжений, а также создание дефектов во время насыщения способствует более эффективному накоплению водорода. Насыщению водородом особенно подвержены сплавы, содержащие β -фазу, так как коэффициент диффузии водорода в β -фазе выше, чем в α -фазе. Титан, имеющий структуру, состоящую из вытянутых зерен, в несколько раз быстрее поглощает водород, чем титан, имеющий равноосную структуру.

Показано, что основными методическими вариантами десорбции являются тепловая и электронно-стимулированная. Частицы, адсорбированные на поверхности, обладают определенной энергией связи с поверхностью и при энергии возбуждения ниже этой энергии связи десорбция не наблюдается. Отличительной особенностью термодесорбционной спектроскопии является то, что по окончании цикла нагрева обычно десорбируются все поверхностные частицы и поверхность возвращается к «чистому» состоянию. Воздействие ускоренных электронов на поверхность металлов и сплавов вызывает интенсивную миграцию (диффузию) и выход адсорбированных газов за пределы материала.

В ряде работ показано, что покрытия на основе оксида алюминия при низком водородном давлении (до 10 кПа) более чем в 10^3 раз уменьшают количество поглощенного водорода, и в 2 раза при давлении 0,1 МПа.

ГЛАВА 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Постановка задачи

В последнее время активно разрабатываются и исследуются нанокристаллические (НК) материалы (со средним размером зерна ~ 100 нм), интерес к которым связан с их уникальными физико-химическими свойствами по сравнению с крупнокристаллическими (КК) материалами. НК материалы имеют большую протяженность границ зерен и высокую плотность дефектов кристаллической решетки (дислокаций и вакансий), которые являются эффективными ловушками водорода. Согласно литературным данным [24], объемная доля границ в НК металлических материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации, составляет 0,1–1,0 %, плотность дислокаций – 10^{14} – 10^{15} м⁻², а плотность вакансий может достигать 10^{-4} м⁻². Это дает основание предполагать, что величины коэффициентов диффузии и способность накапливать водород в объеме из водородосодержащей среды для НК материалов может существенно отличаться от соответствующих величин для КК материалов. В связи с этим можно предположить, что материалы в НК состоянии могут послужить основой для создания водородных аккумуляторов.

На данный момент известно, что при больших концентрациях водорода он со временем начинает десорбироваться из накопителя. Вместе с тем, титан, нержавеющая сталь, и другие материалы, покрытые оксидной пленкой, обладают низкой адсорбционной способностью к водороду при толщине слоя ~ 10 – 20 нм, образующейся при соприкосновении поверхности с атмосферным кислородом [76–83]. Этот слой окисла обладает потенциальным барьером, который, практически непреодолим для атомов водорода, но легко разрушается при повышенных температурах, данная пленка может служить хорошим «щитом» для абсорбции и десорбции водорода.

Взрывоопасность водорода не позволяет применять высокие температуры для его извлечения из твердотельных накопителей. В [52, 54] было показано,

что эту температуру можно значительно снизить при облучении поверхности материала ускоренными электронами с одновременным нагревом образца. К настоящему времени нет данных о том, имеется ли такая возможность, когда материал-накопитель покрыт тонкой оксидной плёнкой.

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.

2.2 Объекты исследования

В качестве объектов исследования по накоплению водорода использовались образцы титана марки ВТ1-0 (только для разработки методики насыщения из водородной плазмы) и сплава титана ВТ6 в НК и КК состояниях, химический состав сплавов титана ВТ1-0 и ВТ6 (Ti–6Al–4V) приведен в табл. 2.1 и 2.2. Образцы титана изготавливались из листового материала методом электроискровой резки размером $10 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}^3$. Поверхность образцов до насыщения водородом механически шлифовали и полировали, а образцы марки ВТ1-0 отжигали в вакууме ($\sim 10^{-6}$ торр) при температуре $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение одного часа с последующим охлаждением без нарушения вакуума. Перед

магнетронным несением пленки Al_2O_3 производилась ионная очистка поверхности образцов сплава титана ВТ6. Образцы НК сплава титана ВТ6, использованные в данном эксперименте, получены методом, сочетающим равноканальное угловое

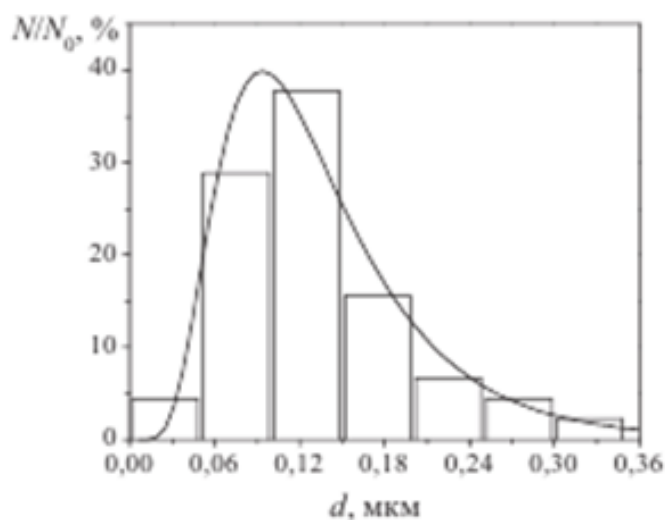


Рисунок 2.1. – Гистограмма распределения элементов зеренно-субзеренной структуры по размерам НК-титана ВТ6.

прессование (восемь проходов при температурах $300\text{--}400^\circ\text{C}$) и холодную деформацию на 75%. Средний размер зерна НК титана $\sim 100 \text{ нм}$, (это можно видеть из гистограммы распределения элементов зеренно-субзеренной структуры НК титана ВТ6 (рис. 2.1), для КК титана средний размер зерна $\sim 10 \text{ мкм}$).

Таблица 2.1. – Химический состав материала ВТ1-0

Обозначение марки	Массовая доля химических элементов, %							
	Ti	Si	Fe	O	H	N	C	прочие примеси
ВТ1-0	Основа	0,10	0,25	0,20	0,010	0,04	0,07	0,30

Таблица 2.2. – Химический состав материала ВТ6

Обозначение марки	Массовая доля химических элементов, %										
	Ti	Al	V	Zr	Si	Fe	O	H	N	C	Прочие примеси
ВТ6	Основа	5,3–6,8	3,5–5,3	0,30	0,10	0,60	0,20	0,015	0,05	0,10	0,30

2.3 Методы насыщения водородом

Процесс взаимодействия водорода с металлами включает в себя ряд последовательных стадий (адсорбцию, абсорбцию, а также диффузию в кристаллической решетке), роль, которых в различных условиях может существенно меняться. Если вся внешняя поверхность образца находится в контакте с водородом и в металле отсутствуют нарушения регулярной кристаллической решетки и ее сплошности (пузыри, поры, вакансии и т.д.), то процессы взаимодействия водорода с металлом при заданных условиях через некоторый промежуток времени завершится равномерным насыщением металла. При этом будет достигнуто равновесное состояние водорода в системе металл окружающая среда.

2.3.1 Насыщение водородом из газовой фазы при нагревании (метод Сивертса)

Насыщение образцов водородом методом Сивертса (из газовой атмосферы при повышенных температуре и давлении) осуществлялось на установке PCI «GasReactionController» [82–84], схема установки представлена на рис. 2.2. Согласно этому методу, образец помещается в рабочую камеру 5 или 8 и устанавливается в печь 7, после чего происходит вакуумная откачка камеры насосом 9 до $\sim 10^{-3}$ торр. При достижении указанного вакуума, вакуумная откачка останавливается, и рабочий объем заполняется чистым водородом, с последующим нагревом рабочей камеры, что приводящий к

увеличению давления водорода. При нормальных условиях насыщение водородом в такой установке практически не происходит. Повышение температуры вплоть до точки плавления при атмосферном давлении сравнительно мало повышает растворимость водорода, а вот при одновременном повышении обоих этих факторов концентрация водорода, внедренного в металл из газовой фазы, может стать весьма высокой.

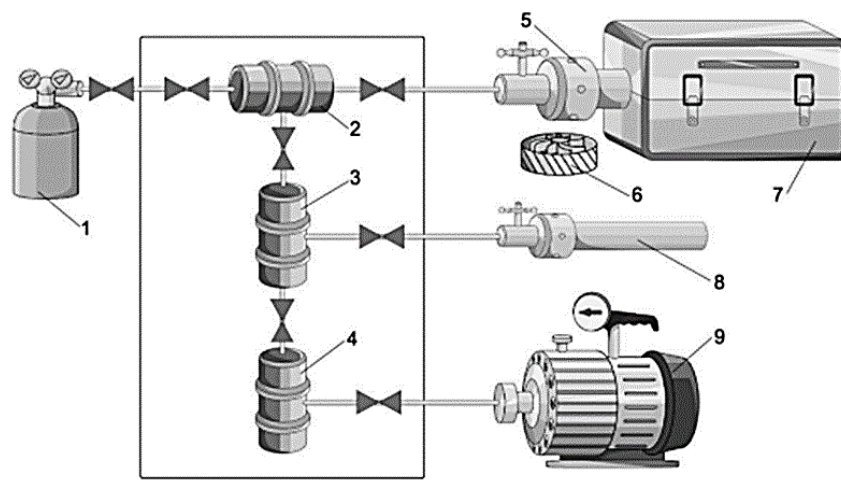


Рисунок 2.2 – Схема автоматизированного комплекса «GasReactionController»
1 – баллон с водородом; 2, 3, 4 – каналы подачи/откачки водорода; 5 – большая камера (175 см³); 6 – вентилятор; 7 –печь; 8 – малая камера; 9 – вакуумный насос

Комплекс«GasReactionController» позволяет определять массовое содержание водорода в рабочей камере во время насыщения с помощью вакуумных датчиков, т.е. получать данные по сорбции-десорбции газов [84].

2.2.2 Электролитическое насыщение водородом

Электролитическое наводороживание, в некотором смысле, аналогично высокотемпературному. Дело в том, что можно подобрать такие концентрации электролита и плотности тока при электролизе, которые позволят добиться такой концентрации ионов водорода на катоде, которая будет эквивалентна давлению в сотни атмосфер при комнатной температуре или очень высокой температуре при атмосферном давлении [7, 88].

Электролитическое насыщение проводилось в 1М растворе H_2SO_4 в течение 2 часов при плотности тока $0,56 \text{ А/см}^2$ и комнатных условиях.

Установка для электролитического насыщения водородом образцов металлов состоит из электролитической ячейки с блоком для крепления образцов (катод), анодом, выполненным из платины и стабилизированного источника тока GPS-1830D. Ток электролиза можно плавно регулировать от 0 до 3 А. Предел допускаемой погрешности установки выходного тока источника GPS-1830D не превышает 2 %.

2.2.3 Насыщение из водородной плазмы

Насыщение из водородной плазмы осуществлялось в установках разных по способу получения плазмы: установка «УНМ-02» [93] кафедры общей физики НИ ТПУ и комплексная установка «МИКМА» [91, 92] физики плазмы НИЯУ МИФИ (описание установки «МИКМА» представлено в разделе 2.3.1 настоящей главы; данный комплекс позволяет также получать данные по термодесорбции газов).

Установка УНМ-02 НИ ТПУ предназначена для насыщения атомарным водородом твердых тел (металлы, тугоплавкие и композиционные материалы, полупроводники, диэлектрики), с плавным изменением температуры до $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Диапазон давлений во время насыщения можно изменять или поддерживать от атмосферного до 10^{-3} торр. Она отличается сочетанием возможности проведения эксперимента, как в замкнутом объеме, так и в потоке газовой фазы при воздействии на исследуемый материал как молекулярных, так и атомарных (в одном потоке) газовых потоков с одновременной диагностикой водородной плазмы (ВП). Основными особенностями установки является: возможность регулирования мощности ВЧ-генератора до 0,5 Вт, что позволяет с большой точностью до $\Delta\alpha \sim 10^{-6} \%$ изменять степень ионизации (атомизации) газовой фазы; при этом на образец в

процессе насыщения не подается ускоряющий потенциал, как в [91], т.е. образец «плавает» в водородной плазме.

Принципиальная схема вакуумной установки представлена на рис. 2.3. Установка состоит из вакуумной части, источника молекулярного водорода, ВЧ генератор для возбуждения плазмы, системы подогрева и контроля температуры образцов и системой компьютерного управления.

Вакуумная часть установки состоит из турбомолекулярного насоса (ТМН) 8 (Shimadzu EISO4M) и форвакуумного спирального насоса 11 (ISP – 250C), что позволяет получать вакуум до 10^{-8} торр, давление газа в системе контролируется вакуумметром от атмосферного давления до 10^{-8} торр .

Исследуемый образец устанавливается на нагревателе 4 закрепленном на подвижной штанге 1, и подается в реактор 15, изготовленный из кварцевого стекла. Необходимость в кварцевом стекле для реактора обусловлена нагревом образца до температур ~ 700 °С. Нагрев образца осуществляется с помощью внутреннего нагревателя 4. Для получения более высоких и стабильных температур используется внешний керамический цилиндрический нагреватель 3, который свободно можно перемещать по реактору 15. Источником молекулярного водорода является генератор чистого водорода ГВЧ-12М1 (чистота водорода 99,9999%), действие которого основано на процессе электролиза дистиллированной вода в электролизёре, выполненном на твердом электроде – ионообменной полимерной мембране. Суммарная производительность генератора водорода 12 л/ч при задаваемом выходном давлении 5 атм. Водород из генератора водорода 12 подается в реактор 15 через систему натекания 6. В системе подачи водорода в реактор предусмотрен баллон для хранения очищенного молекулярного водорода. Объем баллона составляет 5 л и выдерживает избыточное давление до 7600 торр, что дает возможность использовать водород из баллона без включения генератора водорода. Регулировка рабочего давления и расход водорода управляется непосредственно с компьютера через натекатель газов HORIBA SIEC Z500.

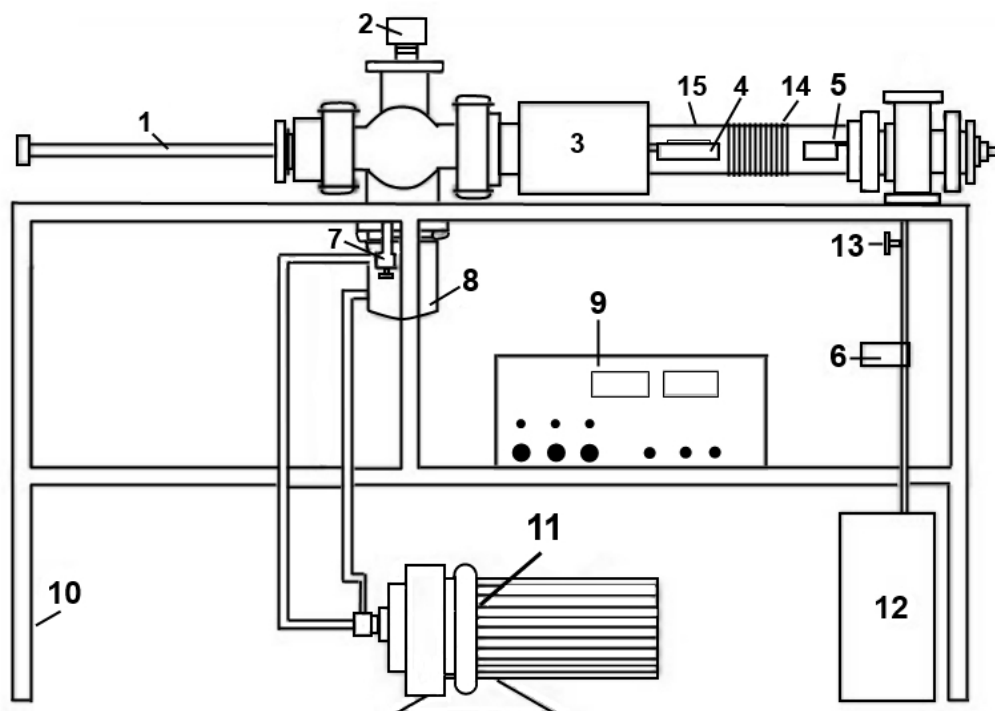


Рисунок 2.3 – Установка для насыщения из водородной плазмы: 1 – штанга для подачи образца, 2 – вакуумметр, 3 – внешний нагреватель, 4 – внутренний нагреватель, 5 – зонд для диагностики плазмы, 6 – система для натекания водорода, 7 – клапан, 8 – турбомолекулярный насос, 8а – блок управления турбомолекулярный насос 8, 9 – высокочастотный генератор (Combel CB300), 10 – станина, 11 – спиральный насос, 12 – генератор водорода, 13 – электро-магнитный клапан, 14 – индуктор, возбуждающий ВЧ поле, 15 – кварцевый реактор.

Атомизация газов в рабочем объеме проводится в кварцевом реакторе 15 без электродном разряде ВЧ-генератором 9 (ComdelCB300) с плавной регулировкой мощности от 1 до 300 Вт. Напряжение с генератора подается на индуктор 14, возбуждающий ВЧ поле. Индуктор охватывает кварцевую трубку с наружной стороны, что позволяет изменять поглощённую мощность и получать газ с разной степенью ионизации. Для непрерывной и долговременной работы ВЧ-генератора используется система непрерывного водного охлаждения – замкнутого типа. Индуктор размещается на расстоянии ~15 см от экспонируемого образца между патрубком откачки и ВЧ-генератором, а используя подвижную штангу 1, можно помещать закрепленный образец вдоль всего реактора. Защита от высокочастотного

излучения осуществляется экранированием индуктора заземленным металлическим кожухом. Для диагностики ВП используется двойной зонд Ленгмюра 5, изготовленный в виде двух параллельных пластин.

Методика насыщения из ВП на описанной установке состояла в следующем. Поместив образец в реактор, и откачав ректор до давления ($\sim 10^{-6}$ торр) и включаем нагрев для обезгаживания образца при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение часа. После чего уменьшали скорость откачки вакуумного объема и понижали давление до $P \sim 10^{-3}$ торр и задавали температуру для насыщения – $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей подачей через систему натекания молекулярного водород в реактор, при этом давление в реакторе повышалось до необходимого значения $2 \cdot 10^{-1}$ торр. После чего включался ВЧ генератор 9 и зажигался разряд в водороде – водородная плазма. Образец выдерживался в течение 2-х часов между индуктором плазмы и патрубком откачки (рис. 2.3). Для поиска оптимального метода насыщения водородом поглощённая мощность на генераторе изменялась от 50 до 250 Вт.

Диагностика водородной плазмы с помощью двойного зонда Ленгмюра.

Для диагностики плазмы двойным зондом Ленгмюра был использован метод представленный [85,86], когда плазма состоит из нейтральных частиц одного сорта с концентрацией n_A , однозарядных ионов того же сорта n_i и электронов n_e , где степень ионизации плазмы α определяется как отношение концентрации заряженных частиц одного знака к суммарной концентрации атомов и ионов:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_A + n_i} \quad (2.1)$$

Двойной зонд Ленгмюра состоит из двух одиночных зондов, между ними прикладывается напряжение и измеряется текущий ток. Сумма текущих токов на обоих зондах равно нулю. Так как тепловой ток электронов много больше ионного. Если на зонды подать разность потенциалов $V_m = V_1 - V_2$, то потенциал зонда 1 станет выше плавающего, оставаясь меньше потенциала плазмы, и ток электронов на этом зонде увеличится, а ток ионов уменьшится. Для зонда 2

наоборот. Ток через зондовую цепь равен

$$I_m = I_{i1} - I_{e1} = -I_{i2} + I_{e2}. \quad (2.2)$$

Токи электронов на зондах равнен

$$I_{e1} = S_1 j_r \exp\left(\frac{eV_1}{kT_e}\right); \quad I_{e2} = S_2 j_r \exp\left(\frac{eV_2}{kT_e}\right), \quad (2.3)$$

где S_1, S_2 – площади собирающих поверхностей зондов, j_r – плотность тока на зондах.

Из формул (2.2), (2.3) можно найти I_1, I_2, I_m :

$$I_{e1} = I_{i1} - I_m, \quad I_{e2} = I_{i2} + I_m \quad (2.4)$$

$$I_m = \frac{I_{i1} - I_{i2}(S_1/S_2)\exp(eV/kT_e)}{1 + (S_1/S_2)\exp(eV/kT_e)}, \quad (2.5)$$

вольтамперная характеристика, полученная с двойного зонда Ленгмюра, представлена на рис 2.4.

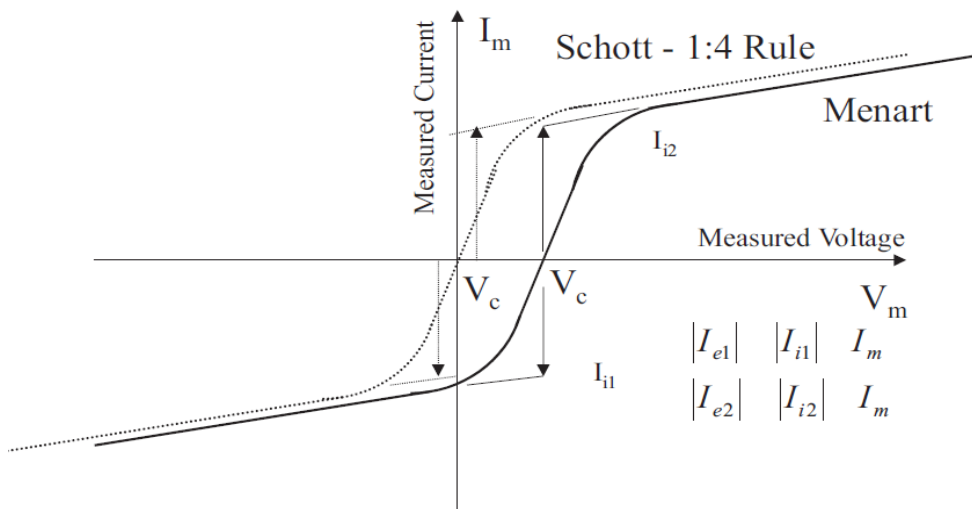


Рисунок 2.4 – Вольт-амперная характеристика двойного зонда Ленгмюра [86].

Дифференцируя формулу (2.5), можно определить температуру электронов

$$\left(\frac{dI}{dV}\right)_{V=0} = \frac{S_2}{S_1 + S_2} I_{i2} \frac{e}{kT_e} = \left[\frac{I_{i1} I_{i2}}{I_{i1} + I_{i2}} \right]_{V=0} \frac{E}{kT_e},$$

$$T_e = \frac{e}{k} \left[\frac{I_{i1} I_{i2}}{I_{i1} + I_{i2}} \right]_{V=0} \left(\frac{dI}{dV}\right)_{V=0}. \quad (2.6)$$

В случае однократной ионизации плазмы в квазинейтральной плазме n_e, n_i учитывается, что на зонд собираются ионы, имеющие направленную скорость при $V=0$ по величине ионного тока $(I_i)_{V=0}$ можно найти концентрацию электронов n_e :

$$n_e = \frac{2[I_i]_{V=0}}{eS} \left(\frac{m}{kT_e}\right)^{1/2}. \quad (2.7)$$

По значению T_e можно определить среднюю скорость теплового движения электронов в плазме.

$$v_e = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m}}. \quad (2.8)$$

Дебаевский радиус экранирования (радиус Дебая) r_D равен

$$r_D = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi n e^2}} = 743 \sqrt{\frac{T_e(\text{эВ})}{n(\text{см}^{-3})}} (\text{см}). \quad (2.9)$$

Уравнение определения плазменной (ленгмюровской) частоты коллективных колебаний электронов:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m_e}} = 5.65 \cdot 10^4 \sqrt{n(\text{см}^{-3})} \quad (\text{с}^{-1}). \quad (2.10)$$

2.4 Нанесение покрытий Al_2O_3 методом магнетронного напыления

Для нанесения тонкопленочных покрытий использовалась многоцелевая лабораторная установка “Яшма-2”, позволяющая напылять многослойные модифицирующие покрытия на поверхность твердотельных образцов для научных исследований, а также оптимизации параметров технологического процесса плазменной обработки в условиях промышленного производства.

Основной элемент установки – охлаждаемая рабочая камера (поз. 1 на рис. 2.5) [87], выполненная из нержавеющей стали. В ней расположен: ионный источник с замкнутым дрейфом электронов (20), револьверная головка с тремя магнетронами (13), дополнительные магнетроны (10), тип которых определяется в зависимости от поставленной задачи, источник ионов высоких

энергий (11), который предназначен для перемешивания (миксинга) атомов вблизи границы раздела “покрытие-подложка” с целью улучшения адгезии покрытия по отношению к подложке. Источник обеспечивает пучок ионов аргона диаметром ~300 мкм с энергией до 50 кэВ и током до 40 мА. К рабочей

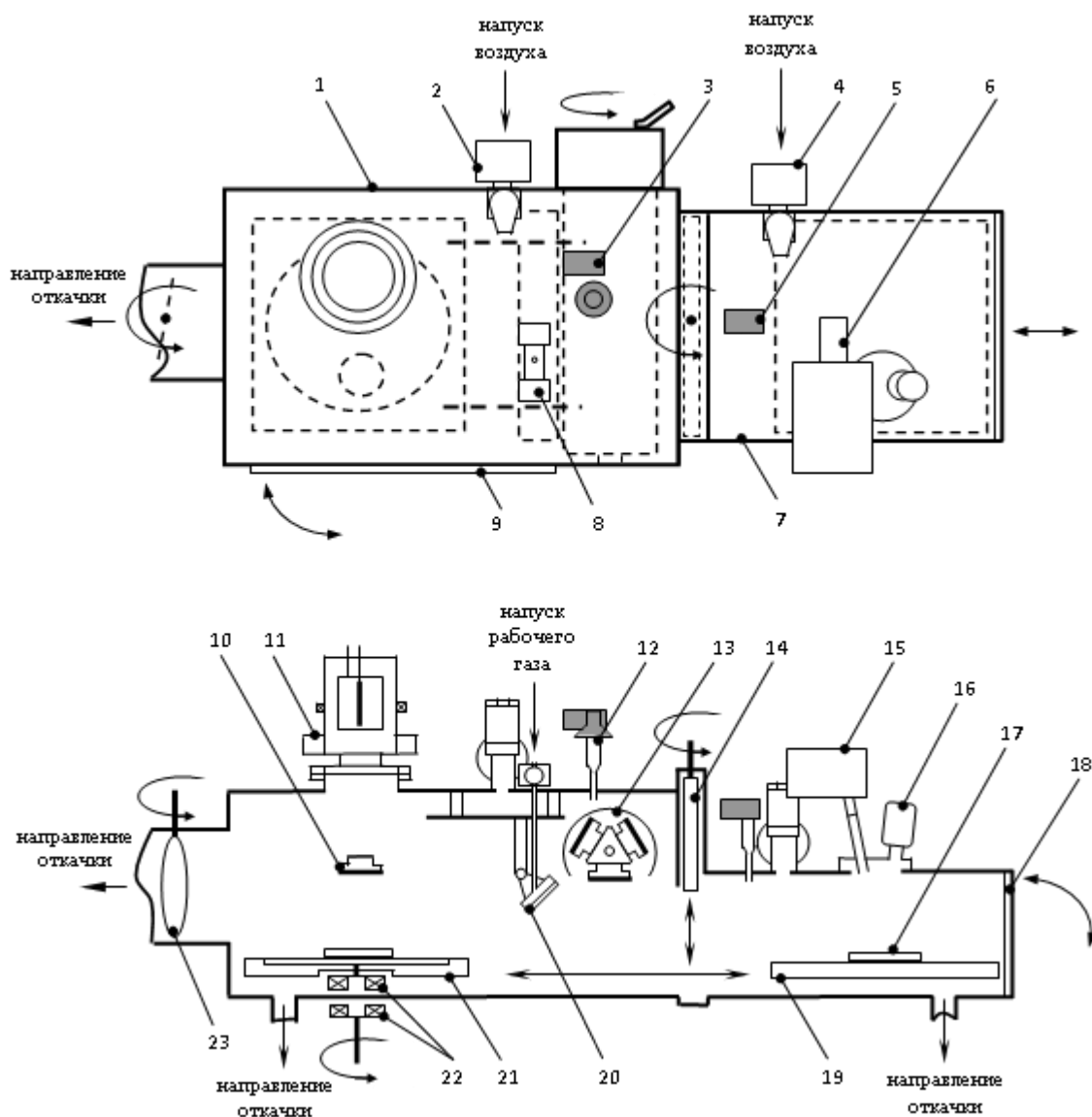


Рисунок 2.5 – Схема оборудования рабочей камера установки «Яшма-2»: 1 - рабочая камера; 2, 4 – клапаны напуска воздуха; 3, 5 – термопарные вакуумметры; 6 – фотоэлектронный умножитель; 7 – шлюзовая камера; 8 – управляемый натекатель системы напуска газа; 9 - дверь рабочей камеры; 10 – дополнительная МРС; 11 – источник высокоэнергетичных ионов; 12 – ионизационный вакуумметр; 13 – револьверная головка с тремя МРС; 14 – высоковакуумный затвор; 15 – монохроматор; 16 – источник света, 17 – образец; 18 – дверь шлюзовой камеры; 19 – предметный стол в положении загрузки; 20 – источник ионов с замкнутым дрейфом электронов; 21 – предметный стол с вращающимся диском; 22 – магнитная муфта; 23 – дроссельная заслонка. Стрелками указаны газовые потоки и направления движения механизмов [87].

камере примыкает шлюзовая камера (7), отделённая от неё специально разработанным высоковакуумным затвором (14), а также системы вакуумирования, напуска рабочего газа, контроля толщины наносимых покрытий, устройство сканирования обрабатываемых образцов и другие элементы.

В исходном состоянии шлюзовая камера откачивается вместе с рабочей камерой до давления 10^{-5} торр. Затем высоковакуумный затвор (14) закрывается и в шлюзовую камеру напускается атмосфера. Подложки, предназначенные для обработки, помещаются на предметный стол (19). После этого шлюзовая камера вакуумируется, затвор (14) открывается.

Для очистки поверхности предусмотрен ионный источник с замкнутым дрейфом электронов (20) под потенциалом 1–5 кВ расположенным на расстоянии 70–120 мм от поверхности образца. В него подаётся рабочий газ (аргон 0,1–0,5 см³/с). Средняя скорость перемещения предметного стола составляет 2–4 см/с. Поэтому с флюенсом $(1-2) \cdot 10^{16}$ см⁻² достигается за 1–3 прохода (с поправкой на то, что в ускоряющем промежутке имеют встречные потоки электронов и нейтралов, образовавшихся в результате рекомбинации ионов). Длина ионного источника составляет ~700 мм, что позволяет обрабатывать всю поверхность образца, расположенную на предметном столе.

После очистки поверхности предметный стол с образцами удаляется в шлюзовую камеру, а в рабочую камеру через систему напуска газов (8) подаётся рабочий газ (кислород) до оптимального давления, необходимого для нормального функционирования магнетронов ($\sim 10^{-1}$ торр). Скорость откачки газов регулируется с помощью дроссельной заслонкой (23), а контроль давления в рабочей камере осуществляется по показаниям термопарных (3, 5) и ионизационного (12) вакуумметров. После этого производится тренировка мишеней магнетронов и установка готова к работе.

Режимы нанесения покрытий были следующие: образцы из НК титана помещались на подвижный столик и камера откачивалась до предварительного вакуума $P=7 \cdot 10^{-5}$ торр. Очистка производилась при

следующих режимах работы установки: $U=2,5$ кВ, $I=0,25$ А. Когда мишень очищалась от ненужной оксидной пленки, в камеру добавлялся кислород и магнетронная система переводилась в рабочий режим: $P=2 \cdot 10^{-3}$ торр, $U=0,8$ кВ, $I=10$ А. После стабилизации параметров разряда производилось магнетронное напыление пленки оксида алюминия (Al_2O_3).

2.5 Методы исследования десорбции газов

2.5.1 Экспериментальная установка термодесорбционной спектроскопии «МИКМА»

Установка термодесорбционной спектроскопии «МИКМА» (установка НИЯУ МИФИ) [91, 92] предназначена для ионно-пучкового и плазменного облучения поверхностей твердых тел (насыщением из водородной плазмы). В процессе горения плазменного разряда облучается поверхность образца; при этом измеряется парциальное давление газов. После облучения образец анализируется методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) без выноса образца на атмосферу.

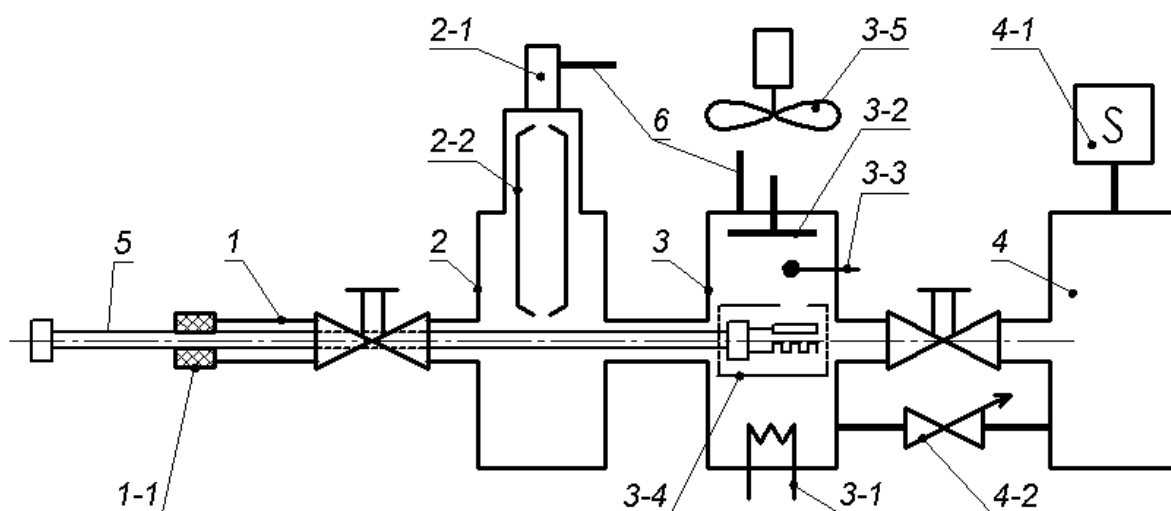


Рисунок 2.6 – Схема установки «МИКМА» НИЯУ МИФИ [92].

Подробное описание и принцип действия данного комплекса представлен в [92]. На рис. 2.6 представлена схема установки, состоящая из: шлюзовой

камеры (1), камеры ионно-пучкового облучения (2), камеры плазменного облучения (3), термодесорбционной камеры (4), системы ввода и крепления образца (5), системы напуска газов (6), системы вакуумной откачки, блоков питания и управления установкой.

Камера ионного источника (2) и ионный источник откачиваются двумя независимыми системами откачки и по дифференциальной схеме. Между камерой и ионным источником (2-1) установлена диафрагма, позволяющая получить вакуум порядка 10^{-5} торр в области расположения образца. При работе ионного источника поддерживается давление порядка $5 \cdot 10^{-3}$ торр.

Камеры плазменного облучения и термодесорбционного (ТД) анализа разделены проходным клапаном, который отсекает термодесорбционную камеру от других частей комплекса, и тем самым сохраняет высокий вакуум. Все камеры установки, в том числе, и ТДС камера, имеют возможность прогрева до температуры $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Принцип действия установки состоит в следующем: ионы, образующиеся в ионном источнике, ускоряются и фокусируются в пучок электростатической системой источника. Далее энергия ионов уменьшается в системе торможения, и пучок попадает на образец.

В плазменной камере образец может облучаться как ионами, так и электронами, вытягиваемыми из плазмы газового разряда. Энергию частиц можно менять, за счет изменения потенциала на образце (это является основным отличием от метода насыщения в ВЧ плазме реализованным на установке УНМ-02). На счет системы нагрева можно варьировать температурой образца в интервале от $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наличие нагревательного элемента позволяет так же производить ТД, а наличие газов регистрируется с помощью масс-спектрометра. Облученный или «свежий» образец можно проанализировать методом ТДС в высоковакуумной камере.

Образцы в ВП не самостоятельного тлеющего разряда (НСТР) насыщались при следующих параметрах: энергия ионов на поверхности образца ~ 100 эВ/ат от плавающего потенциала $\sim 10\text{--}20$ В. Доза облучения

$\sim 5 \cdot 10^{18}$ ион/см², при плотности потока $\sim 2.8 \cdot 10^{15}$ ион/(см²·с¹). Давление в камере плазменного облучения $P=3 \cdot 10^{-3}$ торр, время облучения $t=30$ мин, температура при облучении $T=180^\circ\text{C}$.

2.5.2 Установка для изучения термо- и радиационно-стимулированного газовыделения

Методика исследования термостимулированного газовыделения.

Установка (рис. 2.7) для изучения термостимулированного выхода водорода из металлов разработана сотрудниками НИ ТПУ, более детальное описание представлено в [31, 94, 95]. Она размещается на цельносварной станине (14) и состоит из высоковакуумной камеры и насосов, системой нагрева и облучения электронами образцов, масс-спектрометрами. Высокий

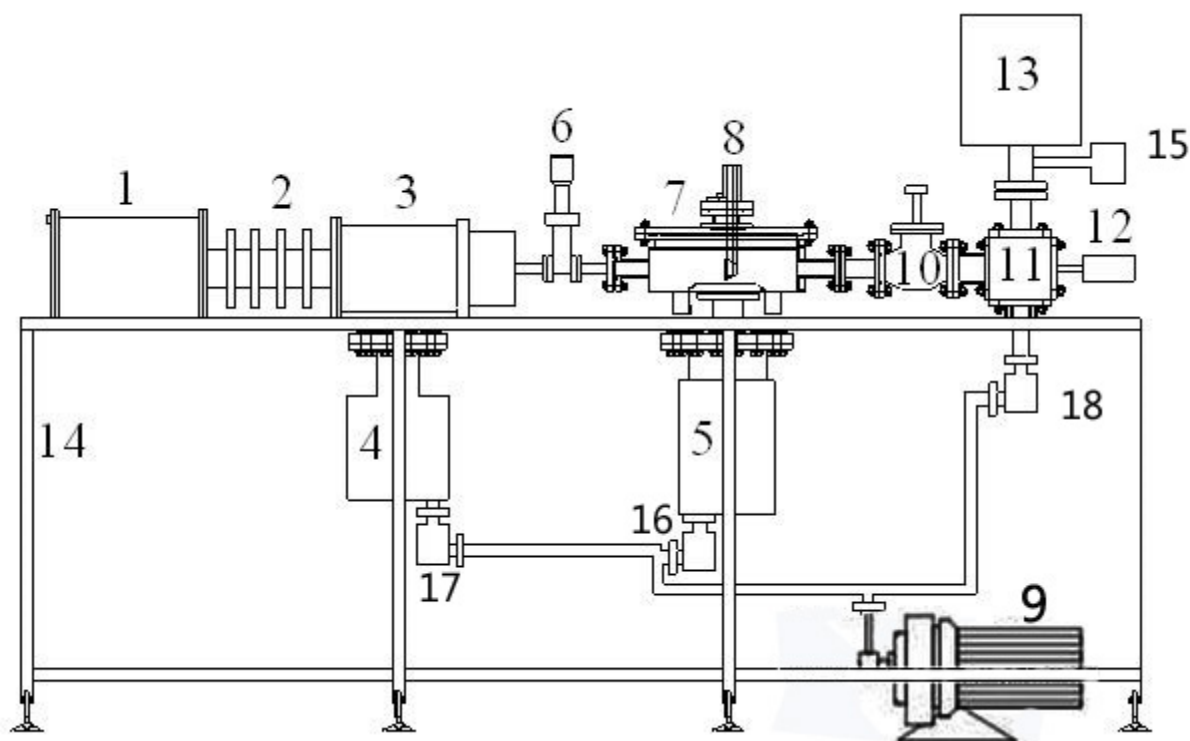


Рисунок 2.7 – Схема (внешний вид) вакуумной части установки для исследования термо- и радиационно стимулированного газовыделения: 1 – блок питания электронной пушки; 2 – изолятор электронной пушки; 3 – фокусирующая система электронной пушки; 4 – турбомолекулярный насос (НВТ 100 ФО); 5 – гибридный турбомолекулярный насос (АТН 300); 6 – высоковакуумный затвор; 7 – камера; 8 – ячейка для электронного и рентгеновского облучения образцов; 9 – форвакуумный насос (ISP-250 С); 10 – высоковакуумный вентиль; 11 – камера внутреннего нагрева образца; 12 – камера внешнего нагрева образца; 13 – масс-спектрометр; 14 – цельносварная станина, 15 – вакуумметр, 16,17,18 – магнитные клапаны.

вакуум достигается за счет: форвакуумный насос 9 (ISP-250 С), турбомолекулярных насосов 4 (Shimadzu EISO4M) и 5 (ATH 300). Вакуумная система откачки позволяет достигать минимальное давление равное 10^{-7} торр, во всех аналитических камерах. Контроль вакуума осуществляется вакуумметрами Stabil-Ion фирмы Granville-Philips.

Исследование газовой выделенности при линейном нагреве проводилось с помощью внешнего нагрева нихромовым нагревателем камеры 12, (нагрев до температуры ~ 1000 °С). Внешний нагреватель 12 рис. 2.7 представляет собой кварцевую трубку, на которую намотана спираль из нихрома, закрытая теплоизолятором. Температура образца измеряется в камере нагрева с помощью хромель-алюмелевой термопары 23.

В камере 7 рис. 2.7 на отдельных фланцах могут размещаться (по очереди, в зависимости от задачи) либо охлаждаемый до азотных температур держатель образца (8 на рис. 2.5 и 7 на рис. 2.8), либо ячейка для изучения проницаемости водорода через металлические мембраны. Установка оснащена системой автоматизации, управляется компьютерной программой Project (разработанной совместно с кафедрой медицинской электроники НИ ТПУ), позволяет производить линейный нагрев образцов от 20 до 1000 °С со скоростью от 0,1 до 5 °С/с., и одновременно регистрировать температуру и данные с масс-спектрометра. Система позволяет отслеживать интенсивности до шести масс-спектров выделяющихся из образца газов в процессе электролиза и (или) облучения.

Методика исследования электроно-стимулированной десорбции.

Влияние ускоренных электронов на образцы, осуществлялось с помощью исследовательского комплекса представленного на рис. 2.8 (упрощенная схема эксперимента представлена на рис. 2.9). Энергия, при которой можно производить облучение ускоренными электронами лежит в диапазоне 10–120 кэВ, при этом ток на поверхности можно изменять до 1 мА. Измерения тока электронов производится непосредственно с образца, при этом перед образцом расположена вольфрамовая фольга (на рис. 2.9 не представлена)

позволяющая перекрывать образец от прямого облучения поверхности электронами, без нарушения вакуума.

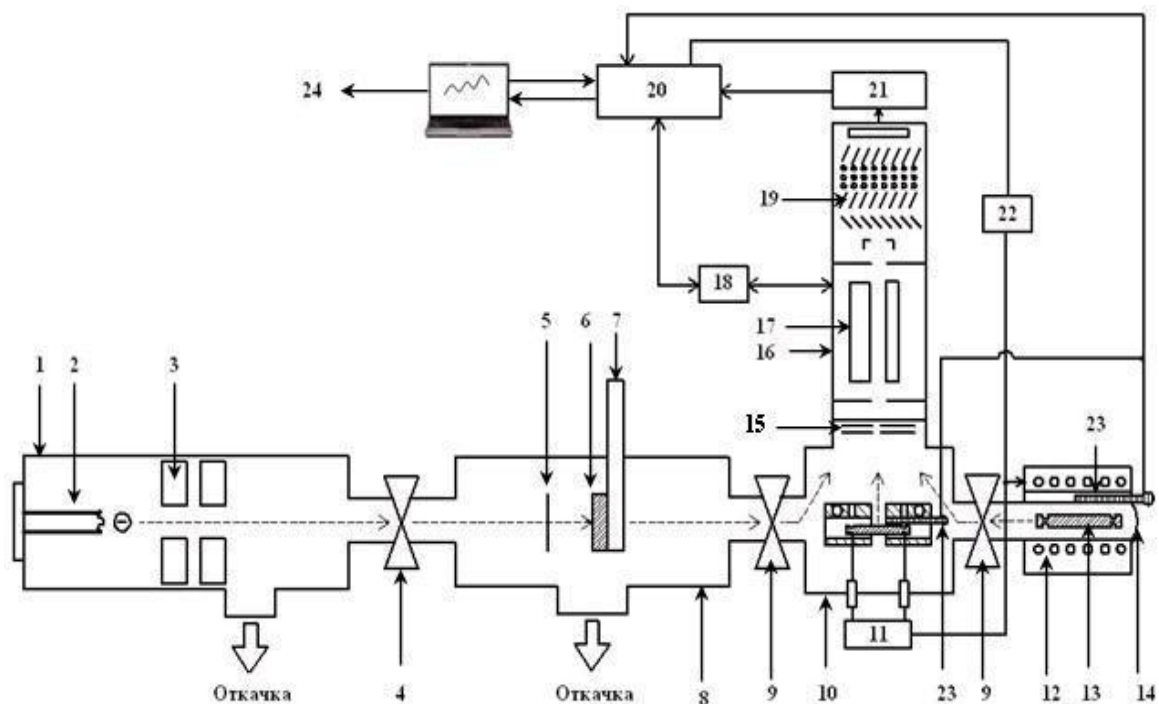


Рисунок 2.8 – Функциональная схема установки для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения: 1 – электронная пушка; 2 – катодный блок электронной пушки; 3 – фокусирующая система электронной пушки; 4 – высоковакуумный затвор; 5 – флажок (вольфрамовая фольга для измерения тока электронов); 6 – образец для радиационно-стимулированных исследований; 7 – устройство охлаждения образца; 8 – титановая вакуумная камера; 9 – высоковакуумные вентили; 10 – камера высокотемпературного нагрева образца (2000 °С и выше); 11 – блок высокотемпературного нагрева; 12 – внешний нагреватель; 13 – образец низкотемпературного нагрева (до 1000 °С); 14 – камера внешнего нагрева; 15 – ионизатор масс-спектрометра; 16 – масс-спектрометр; 17 – квадрупольный масс-анализатор масс-спектрометра; 18 – блок управления масс-спектрометром; 19 – детектор масс-спектрометра (вторичный электронный умножитель); 20 – система автоматизации; 21 – усилитель сигнала с ВЭУ; 22 – блок внешнего нагрева; 23 – термопары; 24 – компьютер.

Для проведения радиационно-стимулированного газовыделения (РСГВ) с одновременным подогревом образца был разработан нагревательный элемент. Нагревательный элемент позволяет, как поддерживать постоянную температуру на образце, так и производить линейный нагрев во время облучения. Нагревательный элемент 3 закреплен на съёмном фланце 1, а при помощи вакуумного разъёма был подведен источник питания 2, позволяющий производить как линейный, так и импульсный нагрев образца, используя

программу Project, при этом температура на поверхности образца за счет источника питания может достигать ~ 500 °С. Для получения тока с поверхности образца при облучении ускоренными электронами и изменения температуры, в процессе облучения, поверхности исследуемого образца была подведена хромель-алюмелевая термопара и токосъёмник, что позволило получать величину тока и температуры непосредственно с поверхности образца во время облучения.

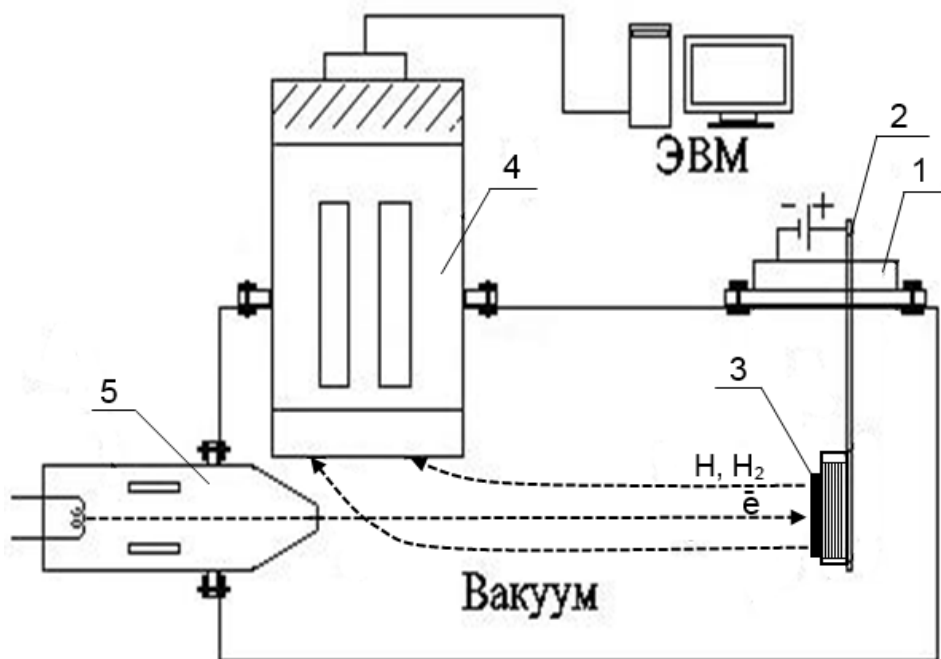


Рисунок 2.9 – Схема эксперимента для исследования радиационно-стимулированного газовыделения: 1 – съёмный фланец с нагревателем образца; 2 – источник питания с нагревательным элементом; 3 – образец; 4 – масс-спектрометр; 5 – электронная пушка.

2.6 Исследование проницаемости водорода через металлические мембраны

Вместо ячейки 8 (рис. 2.8) можно установить ячейку для исследования проницаемость водорода через металлические мембраны, упрощенная схема установки представлена на рис. 2.10. Методика исследования проницаемость водорода через металлические мембраны описана в [103–105]. Идея методики заключается в сопряжении через мембрану электролитической ячейки (для электролитического насыщения образца водородом) с высоковакуумной

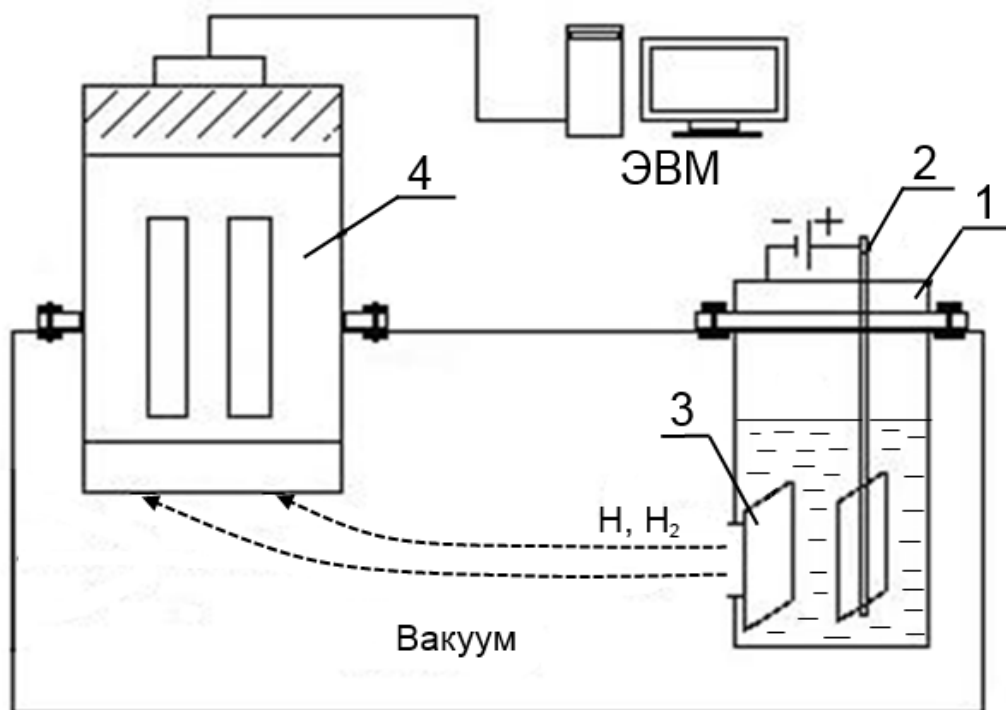


Рисунок 2.10 – Схема установки для исследования проницаемости водорода через мембраны: 1 – электролитическая ячейка; 2 – платиновый анод; 3 – исследуемый образец (катод); 4 – масс-спектрометр.

камерой (для масс-спектрометрического анализа прошедших через исследуемый образец (мембрану) продуктов электролиза: водород, дейтерий и прочее).

Основные параметры при проведении эксперимента по проницаемости водорода через мембрану – образец, следующие: в качестве электролита использовался 0,1М раствор H_2SO_4 , плотность тока при электролизе – $0,5 \text{ A/cm}^2$, давление в вакуумной камере не выше 10^{-6} торр.

Отслеживание остаточных газов в камере, производилось с помощью масс-спектрометра, на протяжении всего процесса насыщения образца.

Эксперимент выполняется в следующей хронологической последовательности: масс-спектрометрами фиксируется масс-спектр остаточных газов в вакуумной камере с последующим включением в режим отслеживания масс. Далее включается питание электролитической ячейки 1 рис. 2. 10 и фиксируется момент времени ее включения; при первых признаках возрастания интенсивности линии газов (в данном случае водорода)

засекается время от момента включения электролитической ячейки и выхода газов на стационарный уровень (насыщения); если после продолжительного времени не наблюдается роста интенсивности газа (водорода), стационарное состояние, то останавливается процесс насыщения и по отрезкам времени появления линий от момента начала электролиза рассчитываются коэффициенты диффузии водорода на основании соотношения Бэррера [107, 106]:

$$D = \frac{h^2}{6t_3} \quad (2.1)$$

где h – толщина мембраны, t_3 – время задержки, то есть время от момента включения электролиза до момента появления водорода в вакуумной камере.

2.7 Метод измерения микро- и нанотвердости

Наноиндентирование проводилось на NanoHardnessTester” фирмы CSEM (рис. 2.11) принцип работы заключается в следующем: в результате пропускания соответствующего импульса тока по катушкам, находящимся в магнитном поле постоянного магнита, создается электрическое поле, которое



Рисунок 2.11 – Общий вид нанотвердомара NanoHardnessTester” фирмы CSEM

давит на индентор (пирамидка) с алмазным наконечником. Индентор опускается в точку поверхности образца, с заданной нагрузкой. Сигналы с емкостного сенсора с последующей обработкой их специальной программой на персональном компьютере, обеспечивают синхронную регистрацию шага проникновения индентора в образец.

Методика наноидентирования твердость H определяется отношением приложенной в данный момент силы P к контактной площади A_c :

$$H = \frac{P}{A_c}, \quad (2.11)$$

т.е. подобно твёрдости по Мейеру. Однако величину контактной площади сложно измерить напрямую, и она рассчитывается по значению контактной глубиной h_c не восстановленного отпечатка. Основные затруднения возникают в корректном определении h_c и связывающей h_c и A_c функции $A_c = f(h_c)$.

В литературе [96–99] представлено несколько десятков методов позволяющих из диаграмм $P-h$ извлекать различные характеристик материала, а именно: твердость (H), модуль Юнга (E), площадь боковой поверхности полученного отпечатка (S), пластическую (W_p) и упругую (W_e) деформации и др.

По результатам многочисленных проверок и сопоставлений данных был выделен наиболее универсальный и удобный метод, для определения характеристик материала получивший название в честь авторов У. Оливера и Дж. Фарра (МОФ). Метод основан на пирамидальном индентировании. Данный метод позволяет определять в широком диапазоне нагрузок величины H , S , E и другие характеристики материала с учетом реального закругления в вершине пирамидального индентора, упругого прогиба поверхности в области контакта, жесткости силового контура прибора, дрейфов и др. [98].

Величина H определяется через h_c и находится в МОФ из соотношения $h_c = h_{max} - \epsilon_c P_{max} / S$, где $S = dP/dh$ – контактная жесткость на начальном участке ветви разгрузки; ϵ_c – коэффициент, зависящий от геометрии индентора. Для

больших нагрузок ($P_{max} > 1Н$) индентеры Берковича и Виккерса можно считать идеальными и принять $A_c = 24,5h_c^2$.

Модуль Юнга в контакте E_r исследуемого материала определяется из соотношения

$$S = \frac{2\beta E_r \sqrt{A_c}}{\sqrt{\pi}}, \quad (2.12)$$

где коэффициент β лежит в интервале 1,02 – 1,08. В отсутствие предварительной информации рекомендуется принимать $\beta = 1,05$. Экспериментальные значения S и A_c позволяют определить приведенный (эффективный) модуль Юнга в контакте (E_r). В свою очередь, он связан с упругими константами испытываемого материала соотношением:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (2.13)$$

где E и E_i – модули Юнга, ν и ν_i , – коэффициенты Пуассона испытываемого материала и индентера, соответственно. Таким образом, для того, чтобы по МОФ определить модуль упругости и твердость, оказывается достаточно из диаграммы нагружения извлечь величину жесткости контакта S .

Полезным для анализа $P-h$ диаграммы является и соотношение P к S^2 , которое ни как не связано с глубиной отпечатка, контактной площадью, наличием «навалов» и «провалов» материала около отпечатка:

$$\frac{P}{S^2} = \frac{\pi}{(2\beta)^2} \frac{H}{E_r^2}. \quad (2.14)$$

Данное отношение позволяет вычислить твердость и модуль Юнга, если один из них известен. Это выражение весьма полезно при определении H особенно когда модуль Юнга в тонких пленках на субстрате близких по значению. Замечено также, что отношение P/S^2 хорошо коррелирует с некоторыми трибологическими характеристиками.

Зная приведенный модуль Юнга E_r для пары материал–индентор можно определить площадь контакта для каждого значения приложенной нагрузки

$$A_c = \frac{\pi S^2}{4E^2}. \quad (2.15)$$

Далее построится график зависимости $A_c = f(h_p)$. В случае если индентер идеальный, то эта зависимость имеет квадратичный вид:

$$A_c = 24,5 \cdot h_p^2. \quad (2.16)$$

2.8 Спектральный конфокальный комплекс Centaur UHR

Спектральный конфокальный микроскоп/спектрометр разработан ООО "Нано Скан Технология" [100], на рис. 2.12 представлено его фото. Для получения спектров с участка образца, расположенного в фокусе микроскопа, и последующего построения спектральных изображений в ходе растрового сканирования участка поверхности для получения спектральных изображений объектов, визуализации распределения веществ и объектов на поверхности или в объёме, определения состава изучаемой области образца.



Рисунок 2.12 – Общий вид конфокального лазерного микроскопа Centaur U HR.

Сканирующий атомно-силовой микроскоп (АСМ) позволяет проводить исследования веществ и материалов методиками сканирующей

зондовой микроскопии (СЗМ). Благодаря совмещению двух сканеров в СЗМ модуле комплекса, реализованы два основных способа сканирования – сканирование зондом относительно неподвижной поверхности образца и сканирование образцом относительно неподвижного в плоскости ХУ зонда. В общем случае сканирующий зондовый микроскоп предназначен для получения топографии поверхности и распределения локальных характеристик по координатам [100–104].

Оптический микроскоп используется для наблюдения участков объектов исследования, а так же позволяет наводить зонд СЗМ на представляющие интерес участки образца для дальнейшего получения топографии и оптических (конфокальных) изображений с большим, чем у оптического микроскопа, разрешением. Оптический микроскоп оснащен видеокамерой для цифровой записи видео и статических изображений.

В **рамановской спектроскопии** (РС) образец облучается монохроматическим светом (лазером) с длиной волны 532.8 нм. Рассеянное образцом излучение будет иметь ту же длину волны, что и падающее, такой процесс известен как рэлеевское рассеяние. Но при этом, некоторое количество рассеянного образцом излучения, примерно один миллионный фотон (0,0001 %) – будет иметь частоту, отличную по отношению к падающей частоте излучения лазера, это вызвано тем, что электрическое поле лазера приводит к повышению энергии системы до нестабильного состояния, индуцируя поляризацию химических групп. Такие поляризованные состояния не являются истинными энергетическими состояниями и называются «виртуальным состоянием». Релаксация на первом колебательном уровне возбуждения называется Стокс-Раман сдвигом (Stokes-Raman shift) и имеет более низкую энергию, чем излучение лазера. Большинство систем имеют часть молекул, изначально находящихся в возбужденном колебательном состоянии.

По результатам РС можно идентифицировать химические компоненты (определять природу вещества) или изучать внутримолекулярные

взаимодействия, по результатам наблюдения местоположения и интенсивности полос в рамановском спектре. С помощью данного метода очень просто идентифицировать компоненты входящие в исследуемый материал, используя лишь библиотеки рамановских спектров. Благодаря наличию большой спектральной информации данный метод выступает в качестве «отпечатков пальцев» для каждого компонента входящего в состав исследуемого объекта [100].

2.9 Метод электронной оже-спектроскопии

В основе электронной оже-спектроскопии (ЭОС) [28, 30] лежит процесс ионизации внутренних уровней атома бомбардирующими первичными электронами, в результате перераспределения энергии первичного электрона между электронами атомов происходит оже-переход с выходом оже-электрона в вакуум, где и происходит его регистрация при помощи электронного спектрометра.

Схема оже-процесса довольно проста, первичный электрон с энергией E_p создает вакансию на глубоком уровне K основного атома. Образовавшаяся вакансия через время $t \sim 10^{-14} - 10^{-16}$ с заполняется электроном с какого-либо верхнего уровня, на пример с уровня L_1 . В результате такого перехода возникает избыточная энергия равная $(E_K - E_{L1})$. Избыток энергии $E_K - E_{L1}$ может освободиться одним из двух путей либо излучением рентгеновского кванта с энергией $\hbar\omega = E_K - E_{L1}$ либо передастся другому электрону, к примеру, на уровне $L_{1,2}$, который при определенных условиях может выйти в вакуум с энергией $E_{KL1L1,2} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3}^*$. Величина $E_{L2,3}^*$ – является энергией связи электрона на уровне $L_{2,3}$, когда атом находится не в основном состоянии, а при наличии дырки в L_1 и поэтому отличается от $E_{L2,3}$. Из выше сказанного следует, что для осуществления оже-процесса необходимо, чтобы в атоме содержалось как минимум три электрона, именно поэтому в атомах Н и Не оже-процесс невозможен. Оже-электрон покидающий атом обладает

характеристичной энергией для атома. Оже-переход происходит между строго определенными энергетическими уровнями, что позволяет связать обнаруженные оже-пики в электронных спектрах с элементами, входящими в исследуемый материал.

Помимо определения химического состава поверхности твердого тела метод ЭОС получил широкое применение и для изучения химических связей, т.е. если атомы одного элемента находятся на поверхности и имеют два и более химических состояния, то можно наблюдать появление тонкой структуры оже-спектра. Сравнивая полученные оже-спектры для одного и того же элемента полученные с поверхности твердого тела до и после какого-либо воздействия, можно говорить об изменении химического состояния. Информацию об изменении химических связей определённого элемента несёт также химический сдвиг оже-спектра данного элемента [28].

Для количественного определения элементного состава наиболее часто используется метод «чистых стандартов». Формула для расчета концентраций C_i имеет вид [29, 30]:

$$C_{xi} = \frac{I_i/S_{xi}}{\sum_{j=1}^n I_j/S_{xi}} \quad (i=1,2,3,\dots,n; j=1.2.3,\dots,n), \quad (2.17)$$

где I – интенсивность оже-пигов элементов, составляющих анализируемый образец, S_x – коэффициенты элементной оже-чувствительности, которые равняются отношению интенсивности оже-пика от какого-либо моноэлементного образца к интенсивности оже-пика серебра.

Послойный анализ методом ЭОС проводился на установке “Шхуна-2”(ФТИ ТПУ) [101]. На рис. 2.13 представлена схема вакуумной части установки, где в сверхвысоковакуумной камере 1 размещен оже-анализатор 2 (типа “цилиндрическое зеркало”) с разрешением по энергии 0,1%. В анализатор имеется встроенный источник электронов, позволяющий формировать пучок электронов диаметром до 1 мкм. Для послойного анализа поверхности исследуемого образца используется пучок ионов аргона, диаметр

пучка можно изменять от 0,5 до 2 мм. Формирование пучка ионов происходит в источнике 3, ось которого имеет наклон в 70° относительно нормали к поверхности исследуемого образца. Исследуемый образец устанавливается на столик 4, перемещение которого обеспечивается при помощи высоковакуумного манипулятора 5. Высокий вакуум достигается кольцевым магниторазрядным насосом 6, который позволяет получать давление в анализируемой камере до 10^{-9} торр. Для смены образцов предусмотрено шлюзовое устройство 7, которое предотвращает прорыв атмосферы в аналитическую камеру. Данное шлюзовое устройство откачивается магниторазрядным насосом 8 до давления 10^{-7} торр. Образцы при помощи штанги 9 снимаются с загрузочного стола 10 и перемещаются в аналитическую камеру. Шлюзовое устройство и камера для анализа разделяются затвором 11.

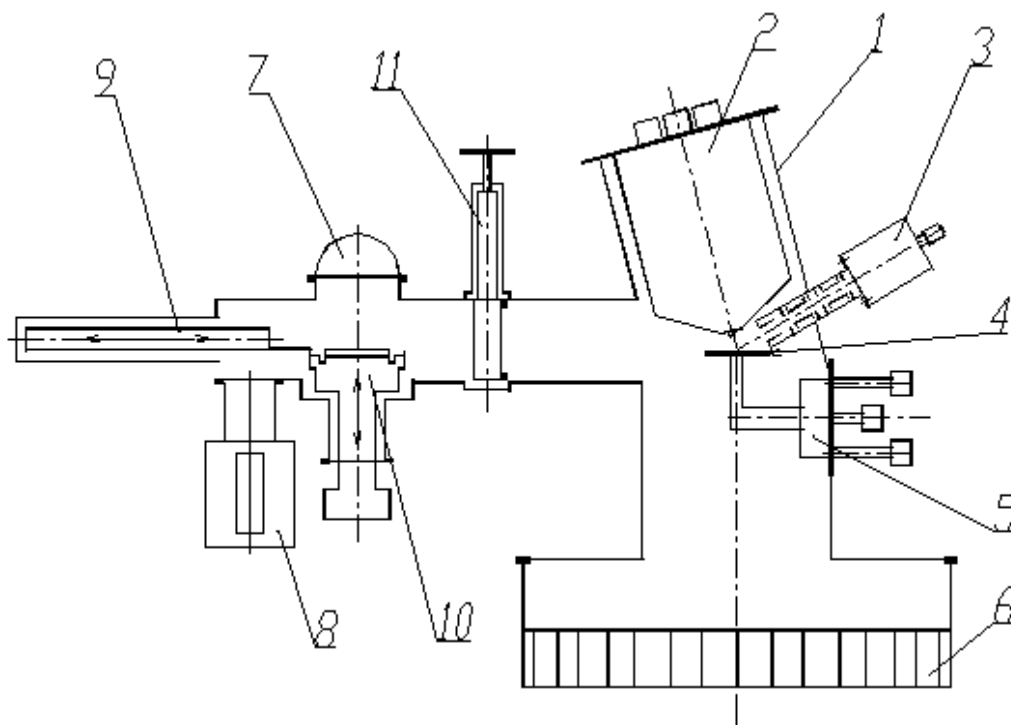


Рисунок 2.13 – Схема вакуумно-аналитической части установки "ШХУНА-2". 1 – сверхвысоковакуумная прогреваемая камера; 2 – оже-анализатор; 3 – источник ионов; 4 – стол; 5 – высоковакуумный манипулятор; 6 – кольцевой магниторазрядный насос; 7 – шлюзовое устройство; 8 – магниторазрядный насос; 9 – штанга; 10 – загрузочный стол; 11 – затвор.

Регистрация энергетических спектров оже-электронов может производиться в двух режимах зондирования: без сканирования электронным пучком (информация берется с площади, определяемой сечением пучка, диаметр которого 1 мкм), и в режиме сканирования электронным пучком, при этом величина площади сканирования может задаваться в пределах от 1×1 мкм до 5×5 мм.

2.10 Анализатор водорода RHEN602 фирма LECO

Определение абсолютной концентрации водорода в исследуемом сплаве проводилось на анализаторе RHEN 602 корпорации LECO [102]. Принцип работы установки основан на плавлении образца в атмосфере инертного газа. Проба с известной массой, помещается в шлюзовую камеру и после обезгаживания графитового тигля образец помещается в него. В качестве газ-носителя выступает аргон, который протекает вокруг графитового тигля. Тигель и образец разогревается высокочастотным генератором до температуры плавления образца. Выделившийся водород в газ-носитель, проходит очистку в газовом потоке сорбента с последующим анализом в ячейке теплопроводности. Для осуществления нагрева и плавки образцов используется импульсная печь мощностью 7,5 кВт с автоматической регулировкой тока, мощности и температуры. Автоматическая система управления позволяет задавать режимы анализа водорода, начиная от режимов подготовки образца к измерению и заканчивая параметрами измерения выходящих газов.

Время анализа составляет около 10 мин, включая процедуру подготовки и анализа. Калибровка производится по эталонным образцам с известным содержанием водорода. Погрешность измеренной величины составляет 0,02 ppm или 2 отн. %.

2.11 Метод вторичной-ионной масс-спектрометрии (ВИМС)

Метод ВИМС получил широкое распространение в области анализа содержания примесей в приповерхностных слоях металлов [28–30]. Бомбардировка образца осуществляется в условиях высокого вакуума. Исследуемый образец бомбардируется пучком первичных ионов (с энергией от 0,1 до 100 кэВ), источником которых является ионная пушка. Попадая на образец, первичные ионы выбивают вторичные частицы. Проходя через систему фокусирующих линз, они попадают в масс-анализатор. Отделенный в анализаторе пучок поступает на детектор, где происходит измерение интенсивности тока вторичных ионов и последующая обработка данных на компьютере.

Исследования атомно-молекулярного состава приповерхностного слоя образцов проводили методом ВИМС на приборе МС-7201М. В качестве зондирующего пучка использовался пучок ионов Ar^+ с энергией 5 кэВ, плотностью тока в пучке $0,1 \text{ мА/см}^2$, площадь сечения ионного пучка на поверхности образца (площадь сечения кратера) – $1 - 2,5 \text{ мм}^2$. Химический состав образцов осуществлялся при непрерывной записи сигналов токов вторичных ионов с послойным разрешением около 5 нм и с чувствительностью не ниже $5 \cdot 10^{-2}$ ат. %. Относительная погрешность измерений не превышала 5 %. Средняя скорость распыления пучком аргона $\sim 0,03 \text{ нм/с}$ ($\sim 80 \text{ нм/ч}$).

Выводы

В данной главе представлены описание экспериментальных установок для насыщения металлов водородом из сред разного агрегатного состояния и экспериментальная установка для нанесения тонкопленочных покрытия методом магнетронного реактивного распыления. Для исследования

подготовленных образцов представлено краткое описание методов анализа и экспериментальное оборудование. Каждый из представленных приборов обладает уникальными данными необходимыми для анализа системы металл-водород-тонкопленочная система.

ГЛАВА 3. СРАВНЕНИЕ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРУКТУРЫ И МЕТОДА НАСЫЩЕНИЯ

Метод введения водорода в металлы из плазмы менее изучен по сравнению с электролитическим насыщением и насыщением из газовой атмосферы под давлением (метод Сиверста). Взаимодействие молекулярного водорода с металлами изучается на протяжении последнего столетия (метод Сиверста), в то время как взаимодействие низкоэнергетических ионов и атомов (из плазмы) с металлами менее изучено. Вместе с тем, взаимодействие низкоэнергетических атомов водорода с металлами представляет значительный интерес как в связи с развитием водородной энергетики (накопление и хранение водорода), так и с решением проблемы первой стенки термоядерного реактора и в ряде других научных направлений.

Настоящая глава посвящена исследованию влияния водородной плазмы на эффективность насыщения водородом сплава титана ВТ-6 с НК и КК структурой.

3.1 Влияния параметров низкотемпературной водородной плазмы на эффективность накопления водорода в сплаве титана

Насыщение образцов титана марки ВТ1-0 производилось при одном изменяющемся параметре насыщения – поглощенной мощности разряда N : 50, 100, 150, 250 Вт. Образцы отжигались в течение часа при $T=500$ °С, температура образцов в процессе насыщения также составляла $T=500$ °С, давление в плазменном реакторе $P=1\cdot 10^{-1}$ торр, время насыщения $t=120$ мин. Методика диагностики плазмы и расчётные формулы представлены в разделе 2.3.3 и в работах [85, 86].

На рис. 3.1 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) ВП, полученные с помощью двойного зонда Ленгмюра при разных мощностях ВЧ разряда. Из рис. 3.1 определяется ионное и электронное насыщение, линии

ВАХ гладкие на всей площади графиков, помехи отсутствуют, что свидетельствует о малой погрешности измерений. Всё это свидетельствует о том, что зонд не имеет конструкционных недоработок.

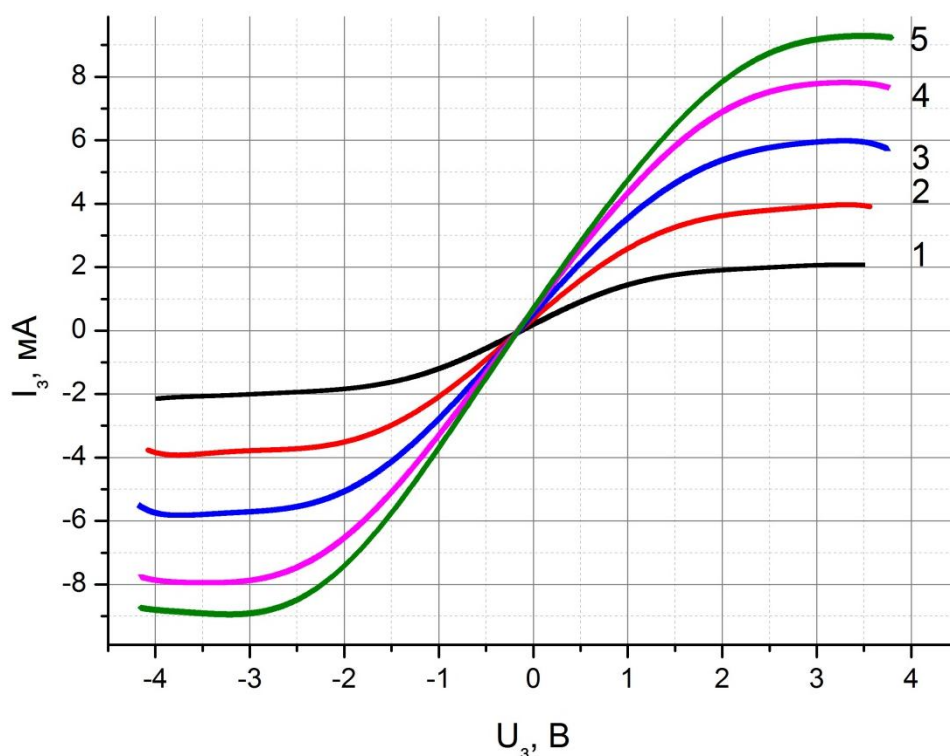


Рисунок 3.1 – ВАХ полученные зондовым методом при разных мощностях ВЧ разряда; 1 – 50 Вт, 2 – 100 Вт, 3 – 150 Вт, 4 – 200 Вт, 5 – 250 Вт.

По полученным ВАХ были рассчитаны основные характеристики плазмы по методике, описанной в разделе 2.2.3. Параметры плазмы вычислялись по формулам с 2.1 по 2.10, результаты представлены в таб.3.1.

Таблица 3.1. Характеристики водородной плазмы

N (Вт)	T_e (эВ)	v_e (м/с)· 10^5	n_e (см $^{-3}$)· 10^{13}	σ (Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$)· 10^6	ω_p (Гц)· 10^{11}	Γ_D (см)· 10^{-3}	α (%)
50	0,43	4,37	1,49	2,97	2,16	7,28	0,6
100	0,48	4,66	2,65	4,98	2,88		1,06
150	0,75	5,82	3,13	4,71	3,13		1,25
200	1,07	6,93	3,16	3,99	3,15		1,26
250	1,03	6,78	3,47	4,59	3,34		1,42

В столбцах таблицы: N – поглощенная мощность разряда плазмы; T_e – средняя температура электрона; v_e – средняя скорость движения электрона;

n_e – концентрация электрона; σ – проводимость плазмы; ω_p – плазменная частота; r_D – дебаевский радиус; α – степень ионизации.

Из информации, представленной таб. 3.1 видно, что увеличение мощности разряда приводит к увеличению средней температуры (энергии) электронов, концентрация ионизованных атомов и как следствие степени ионизации, таким образом, изменяя мощность разряда ВЧ плазмы можно контролировать концентрацию ионизованных атомов на поверхности образца. Для того чтобы убедиться, что рост мощности разряда плазмы приводит к увеличению накопления водорода в титане, была насыщена серия образцов. Для определения содержания водорода в этих образцах использовался метод ТСГВ и анализатор водорода RHEN-602 фирмы LECO.

На рис. 3.2 показаны зависимости интенсивностей выделения H_2 из образцов ВТ1-0 при насыщенных в ВП при разных мощностях разряда 50, 100, 150, 200 и 250 Вт по данным ТСГВ. Видно, что наибольшая интенсивность выхода водорода наблюдается при температуре $T \sim 730$ °С для образцов 1 и 2 и

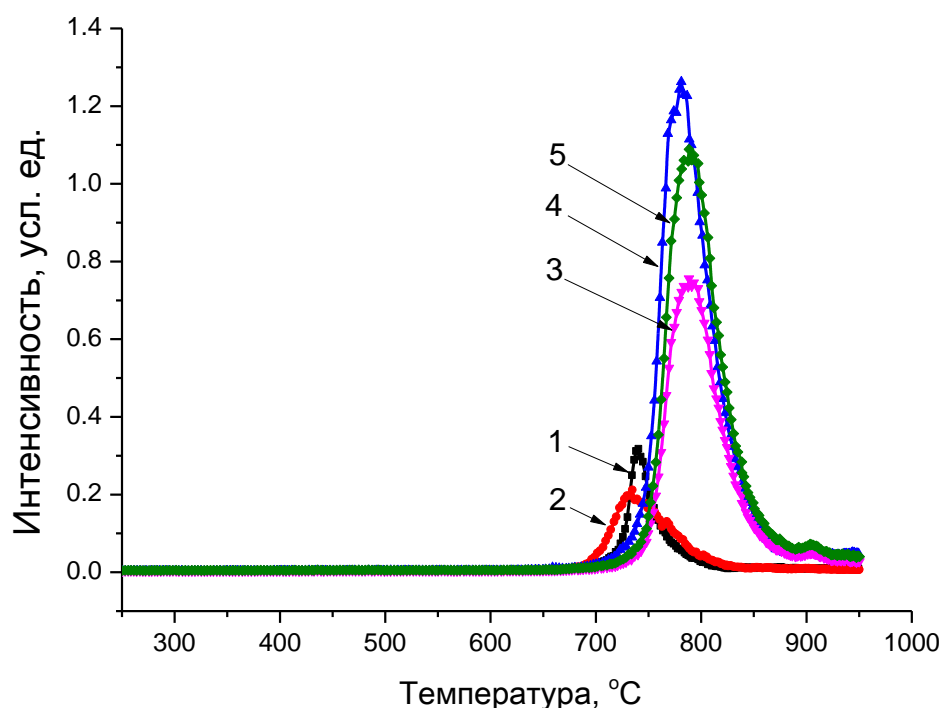


Рисунок 3.2 – Спектры термогазовыделения водорода из Тi ВТ1-0 при разных мощностях насыщения: 1 – 50 Вт, 2 – 100 Вт, 3 – 150 Вт, 4 – 200 Вт, 5 – 250 Вт.

$T \sim 780$ °С для 3, 4 и 5, при этом разность температур в максимуме выделения различаются на ~ 50 °С, таким образом, увеличение мощности разряда плазмы приводит к увеличению накопления водорода вплоть до определенного значения, в данном случае для титана составило 200 Вт. Это подтверждается и результатами, полученными на анализаторе водорода RHEN-602 (рис. 3.3 б).

Все полученные температурные спектры ТСГВ интегрировались, и на анализаторе водорода RHEN-602 измерялось весовое (массовое) содержание водорода в зависимости от мощности разряда, данные представлены в таб. 3.2. на основе данных таб. 3.2 построены зависимости, представленные на рис. 3.3.

Таблица 3.2. Массовое содержание и интегральный выход водорода

Мощность разряда, Вт	Массовое содержание водорода, масс. %	Интегральный выход водорода по результатам ТСГВ, усл. ед.
50	0,00315	15.77
100	0,00405	17.27
150	0,0472	53.53
200	0,0687	82.37
250	0,0532	72.09

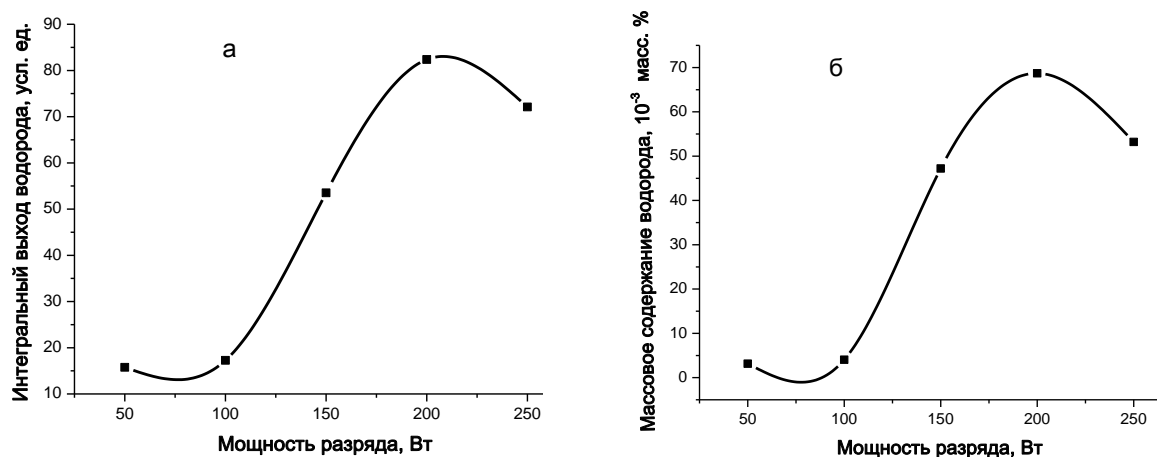


Рисунок. 3.3 – Содержание водорода в титана ВТ1-0 при разных мощностях насыщения: а) – после интегрирования спектров ТСГВ, б) – результаты анализаторе водорода RHEN-602..

Из рис. 3.3 следует, что зависимости имеют схожее поведение, в обоих случаях содержание водорода в образцах растёт с увеличением мощности разряда вплоть до 200 Вт, а при мощности разряда плазмы выше 200 Вт содержание водорода падает, как по результатам ТСГВ так по RHEN-602. Чтобы понять причину такого поведения, произведена нормировка интегралов

под спектрами всех, наблюдаемых при ТСГВ газов на выход водорода при одних и тех же мощностях разряда.

Результаты такой обработки приведены в таб. 3.3 и на рис. 3.4. Из приведенных зависимостей видно, что выходы NH и CH уменьшаются в интервале от 100 Вт до 200 Вт и незначительно возрастают при мощности выше 200 Вт. Выход O и OH резко возрастает при увеличении мощности выше 200 Вт.

Таблица 3.3. Зависимости относительной интенсивности выхода CH, NH, O, OH от H₂ от мощности разряда в плазме

Мощность, Вт	Относительные интенсивности выхода газовых молекул			
	CH/H ₂	NH/H ₂	O/ H ₂	OH/ H ₂
100	0,28	0,34	0,35	0,46
150	0,33	0,32	0,34	0,47
200	0,19	0,14	0,16	0,57
250	0,21	0,21	0,48	0,70

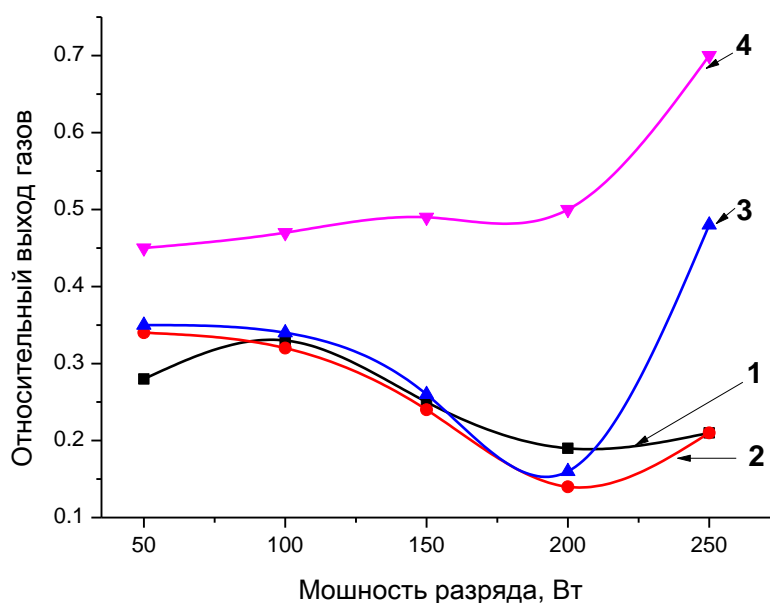


Рисунок 3.4 – Зависимости относительной интенсивности выхода молекул газов от мощности разряда в плазме: 1 – CH/H₂, 2 – NH/H₂, 3 – O/H₂, 4 – OH/H₂.

Такое поведение выходов указанных газов после ТСГВ, по-видимому, вызвано с изменением состава плазмы, а именно, с распылением внутренней поверхности кварцевого реактора ионами водорода и выделением ионов кислорода из внутренней поверхности кварцевого реактора под воздействием

ВЧ излучения и плазмы при больших поглощенных мощностях разряда плазмы (выше 200 Вт). Таким образом, поверхность образца обогащается кислородом, что уменьшает вероятность формирования молекул H_2 при ТСГВ, в пользу увеличения вероятности формирования молекул ОН.

На основе результатов, приведенных в настоящем разделе можно утверждать, что:

- обнаружена сильная зависимость эффективности насыщения образцов титана ВТ1-0 в ВЧ ВП от мощности поглощенного высокочастотного излучения (возрастание концентрации поглощенного водорода с ростом поглощенной мощности вплоть до 200 Вт),
- мощность поглощенного излучения влияет на свойства поверхности насыщаемого образца таким образом, что поверхность обогащается кислородом; оптимальная мощность ВЧ генератора для эффективного насыщения титана – 200 Вт, более высокие мощности разряды ведут к обогащению поверхности кислородом с образованием О–Н связей.

3.2 Особенности плазменного насыщения водородом нано- и крупнокристаллических образцов сплава титана

В предыдущем разделе было установлено, что для эффективного насыщения металлов водородом в ВЧ водородной плазме, оптимальная поглощенная мощность ВЧ разряда (ВЧР) – 200 Вт при температуре образца 500 °С.

В данном разделе представлены результаты по накоплению водорода из плазм, разных по способу получения, а так же влияние структурного состояния титана на способность накапливать водород. Установки и методика исследования представлены в главе 2.

3.2.1 Накопление водорода в нано- и крупнокристаллических образцах сплава титана

В качестве объекта исследования были выбраны образцы сплава титана марки ВТ-6 (Ti-6Al-4V) с НК и КК структурой (в дальнейшем НКTi и просто Ti, «титан»).

Насыщение из ВЧ ВП осуществлялось на установке НИ ТПУ, при следующих параметрах: давление в системе составляет $P=1\cdot 10^{-1}$ торр, время насыщения $t=2$ ч, температура образца 500°C , поглощенная мощность разряда $N=200$ Вт, охлаждение образцов проводилось в проточном молекулярном водороде до комнатной температуры. Следует отметить, что на образец не подавался потенциал, и он не заземлялся (то есть «висел» в плазме).

Образцы в ВП не самостоятельного тлеющего разряда (НСТР) насыщались в НИЯУ МИФИ (г. Москва), при следующих параметрах. Энергия ионов на поверхности образца ~ 100 эВ \cdot ат $^{-1}$ от плавающего потенциала $\sim 10\text{--}20$ В. Доза облучения $\sim 5\cdot 10^{18}$ ион \cdot см $^{-2}$, при плотности потока $\sim 2.8\cdot 10^{15}$ ион \cdot см $^{-2}\cdot$ с $^{-1}$. Давление в камере плазменного облучения $P=3\cdot 10^{-3}$ торр, время облучения $t=30$ мин, температура образца во время облучения $T=180^{\circ}\text{C}$.

На рис. 3.5 представлены температурные спектры ТСГВ H_2 , полученные из образцов титана с НК и КК структурой после насыщения водородом в плазме ВЧР и НСТР (спектры ТСГВ получены на установке НИУ МИФИ).

Для большей наглядности на рис. 3.6 все 4 кривые рис. 3.5 представлены на одном графике.

При сравнении особенностей спектров обращают на себя внимание структурные сдвиги спектров (различия положения температурных максимумов спектров в зависимости от структуры титана), а именно, сдвиг максимума выхода водорода в область высоких температур (энергий связи) для образцов с НК структурой (рис. 3.5, 3.6), относительно спектров из КК структур, то есть $T_{\text{макс,НК}} > T_{\text{макс,КК}}$, при этом $\Delta T_{\text{макс}} \sim 50^{\circ}\text{C}$ – при насыщении из НСТР плазмы и $\Delta T_{\text{макс}} \sim 90^{\circ}\text{C}$ – из плазмы ВЧР.

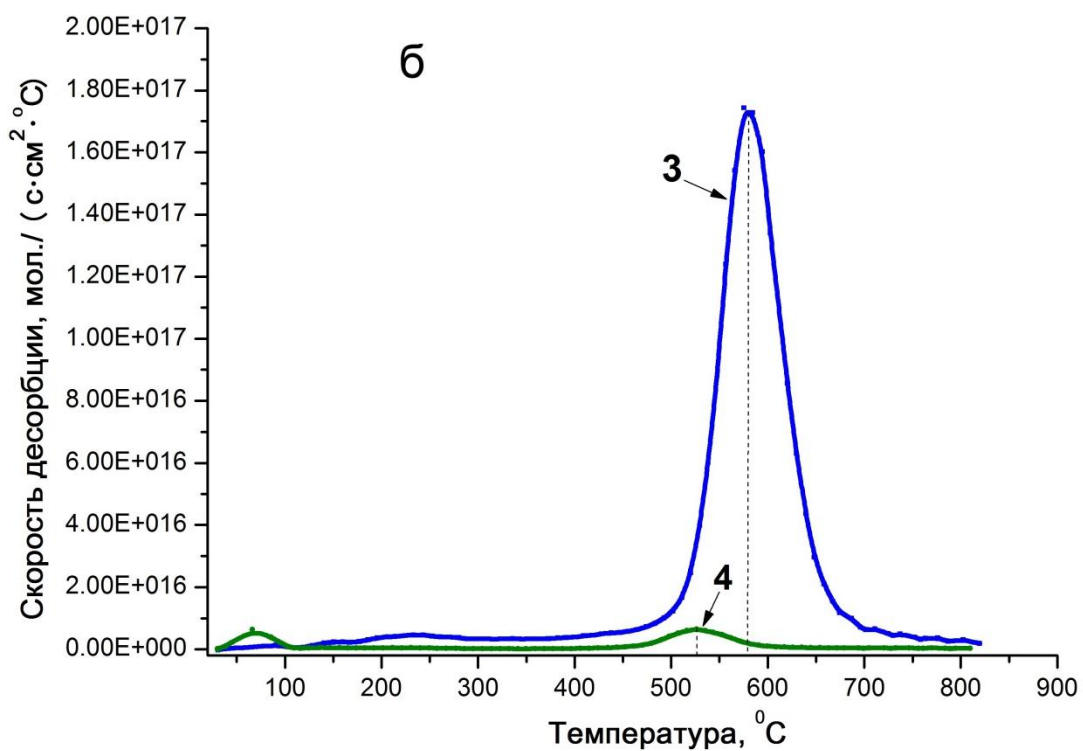
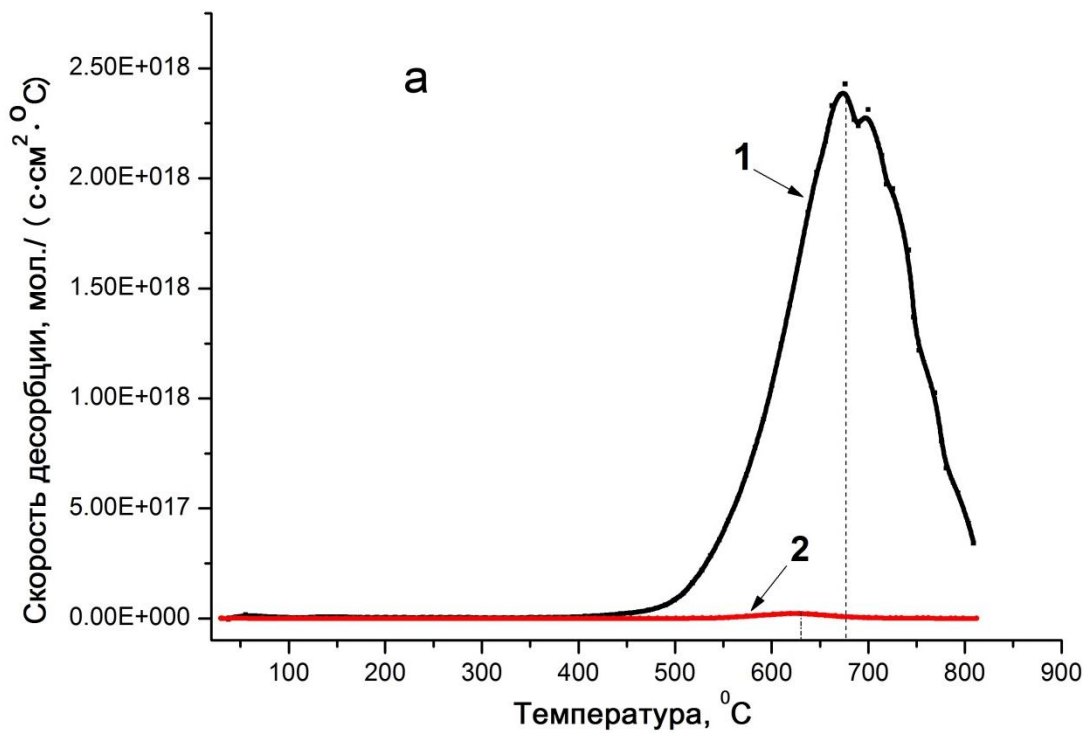


Рисунок 3.5 – Спектры ТСГВ H_2 из образцов титана после насыщения в плазме ВЧР (а): 1, 2 – соответственно, НК и КК, и из НСТР (б): 3,4 – соответственно, НК и КК

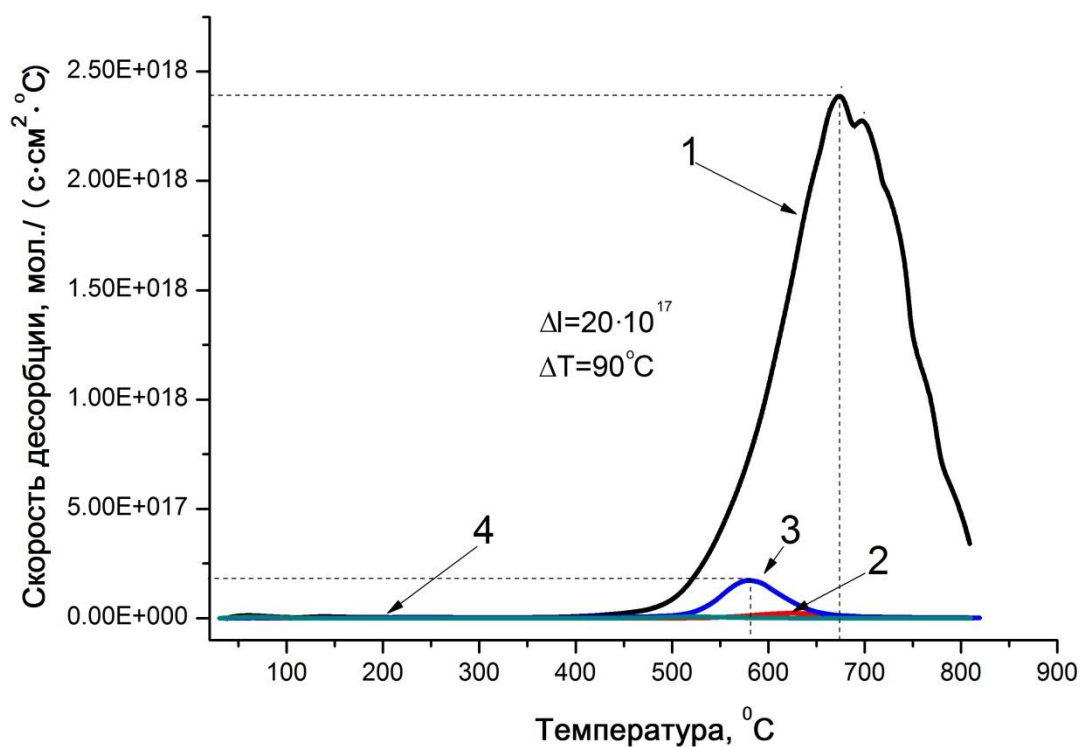


Рисунок 3.6 – Спектры ТСГВ H_2 из образцов титана после насыщения в плазме ВЧР (1, 2 – соответственно, НК и КК) и в плазме НСТР (3,4 – соответственно, НК и КК).

Результаты интегрирования спектров представленных на рис. 3.4 и 3.5 приведены в таб. 3.4. Видно, что содержание водорода в НК сплаве титана более чем в 160 раз больше по сравнению с КК, в случае насыщения в плазме ВЧР, и в 16.5 в случае насыщения в плазме НСТР.

Таблица 3.4. Интегральный выход водорода из КК- и НК-титана по результатам интегрирования спектров ТСГВ

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

3.2.2 Накопление дейтерия и водорода в nano- и крупнокристаллических образцах сплава титана

В НИЯУ «МИФИ» установка для насыщения в плазме НСТР позволяет по мимо водородной плазмы получать и дейтериевую, что делает возможным

получить информацию, связанную с особенностями накопления изотопов водорода в nano- и крупнокристаллических образцах.

На рис. 3.7 и 3.8 представлены спектры ТСГВ молекул DH и D_2 (спектры ТСГВ H_2 представлены на рис. 3.5). Из представленных спектров так же можно наблюдать отмеченную ранее закономерность для водорода: спектры смещены в высокотемпературную область для НК образцов.

Однако более интенсивный выход изотопа водорода D_2 наблюдается из КК образцов (по спектрам как DH , так и D_2). Причем, для молекулы HD при переходе от НК к КК снижение интенсивности существенно меньше, чем для молекулы D_2 . А температурный сдвиг спектров составляет ~ 60 °С. Указанные особенности поведения спектров ТСГВ дейтерия обусловлены, по-видимому, различием энергии активации диффузии (энергией связи) или энергией активации десорбции водорода и дейтерия в образцах. Все эти энергии оказываются больше в случае НК образцов, то есть ловушками, по-видимому, являются преимущественно границы зерен.

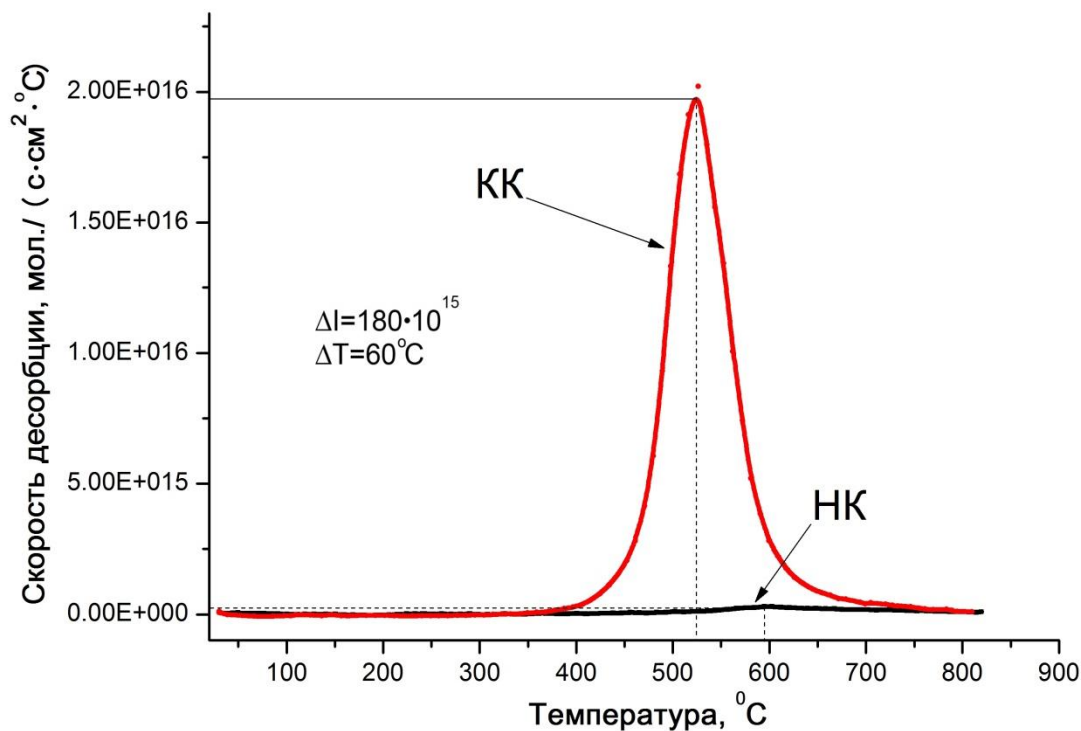


Рисунок 3.7 – Спектры ТСГВ молекул DH из образцов титана после насыщения в плазме НСТР:1 – НК, 2 – КК.

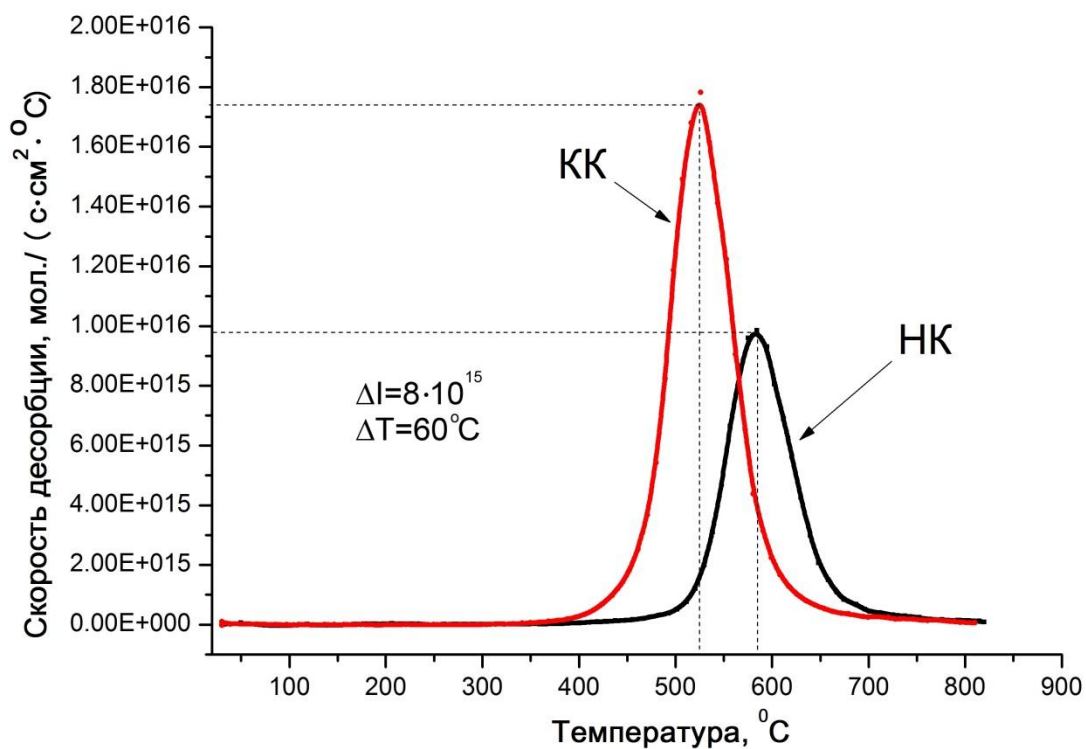


Рисунок 3.8 – Спектры ТСГВ молекул D_2 из образцов титана после насыщения в плазме НСТР: 1 – НК, 2 – КК.

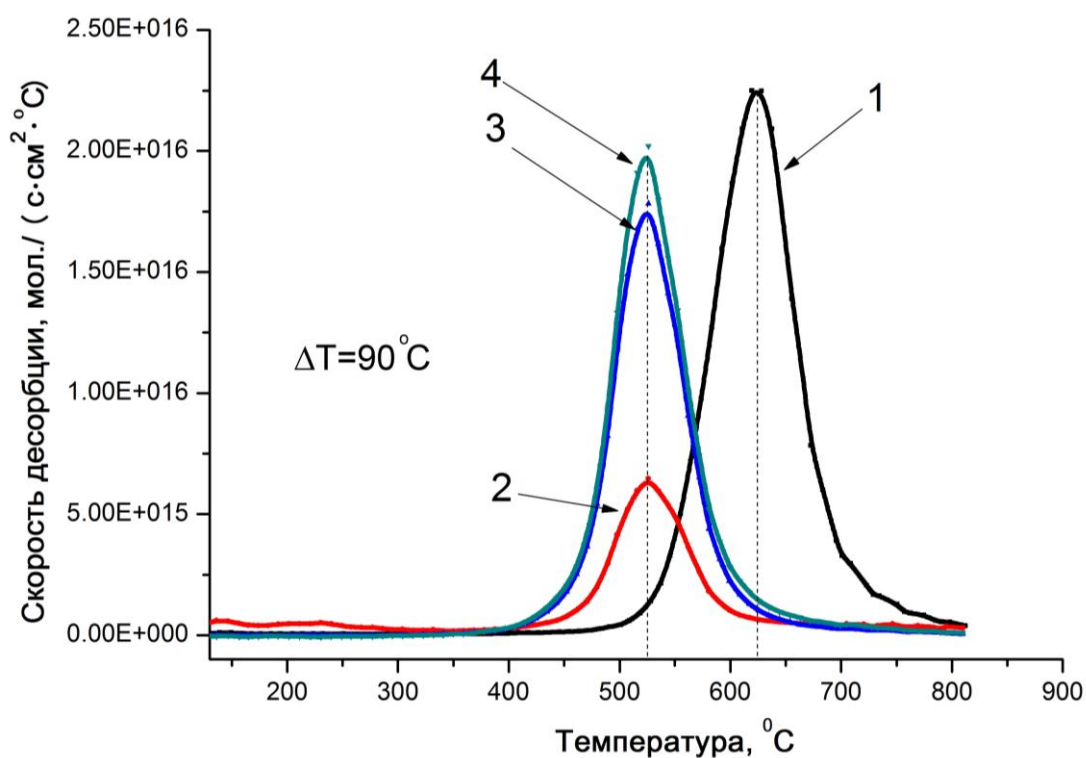


Рисунок 3.9 – Спектры ТСГВ из КК образцов титана после плазменного насыщения: 1 – насыщение в плазме ВЧР, 2–4 – насыщение в плазме НСТР: 1 – H_2 , 2 – H_2 , 3 – HD, 4 – D_2 .

На рис. 3.9 сравниваются спектры ТСТВ H_2 , HD и D_2 из КК образца после насыщения в плазме ВЧР (кривая 1) и НСТР (кривые 3–4). Видно что интенсивность спектров $I_{\text{макс}}$ H_2 после насыщения в плазме ВЧР в ~ 9 раз превышает $I_{\text{макс}}$ после насыщения в плазме НСТР, а сдвиг $\Delta T_{\text{макс}} \sim 90^\circ\text{C}$ в сторону увеличения для плазмы ВЧР по сравнению НСТР. Аналогичные спектры для НК образца (на рисунках не показано) имеют такой же вид, но другие температуры и интенсивности, в частности, интенсивность $I_{\text{макс}}$ H_2 после насыщения в плазме ВЧР более, чем на 2 порядка превышает интенсивность спектров после насыщения в плазме НСТР (раздел 3.2.1), при этом $\Delta T_{\text{макс}}$ остается таким же, как и для КК образцов ($\sim 90^\circ\text{C}$). Поскольку единственным различием между КК и НК образцами является большая развитость границ зёрен для НК образцов, то указанные экспериментальные факты свидетельствуют, что преимущественными водородными ловушками в этих образцах при облучении в плазме ВЧР являются границы зёрен, а при облучении в плазме НСТР – поверхностные радиационные дефекты. Заметим, наиболее существенным различием условий насыщения в ВЧР и НСТР плазмах является ускорение ионов в случае НСТР плазмы.

На рис. 3.10, 3.11 показаны зависимости температур $T_{\text{макс}}$ и интенсивностей спектров ($I_{\text{макс}}$) от массы молекулы. Из рис. 3.11 виден заметный сдвиг спектров к более высоким температурам при повышении массы молекулы (изотопа водорода) в случае НК образцов; поведение указанных величин для КК образцов имеет противоположный характер. Указанные различия в поведении спектров можно, по-видимому, объяснить разницей энергии активации диффузии (связи) водорода и дейтерия в образцах или энергии активации десорбции. Эти энергии в соответствии с данными рис. 3.11 (более высокие значения $T_{\text{макс}}$ соответствуют большим значениям указанных энергий) оказываются больше в случае НК образцов. Еще одной причиной резкого падения может быть бóльшая величина коэффициента диффузии водорода (D_H) по сравнению с таковым для дейтерия (D_D) (масса водорода в 2 раза меньше массы дейтерия, поэтому, в соответствии с

известными формулами теории диффузии Фика $D_D/D_H=(1/2)^{1/2}$ или $D_H=2^{1/2}D_D$. Таким образом, атомы водорода в 2 раза «быстрее» атомов дейтерия диффундируют из объема к поверхности в процессе нагрева и, по-видимому, с большей вероятностью рекомбинируют на поверхности атомы Н–Н, а не атомы Н–D, поэтому наблюдается резкое падение $I_{\text{макс}}$ (рис. 4.12) для НК образцов при от H_2 к D_2 . Если учесть большую развитость границ зерен в НК образцах по сравнению с КК, то всё сказанное в настоящем абзаце ясно свидетельствует о преимущественной зернограничной диффузии изотопов водорода (как при насыщении образцов НК титана, так и при термостимулированном выделении). Это создает предпосылки для накопления в таких образцах большого количества водорода и его дальнейшего хранения в виде зернограничных гидридов.

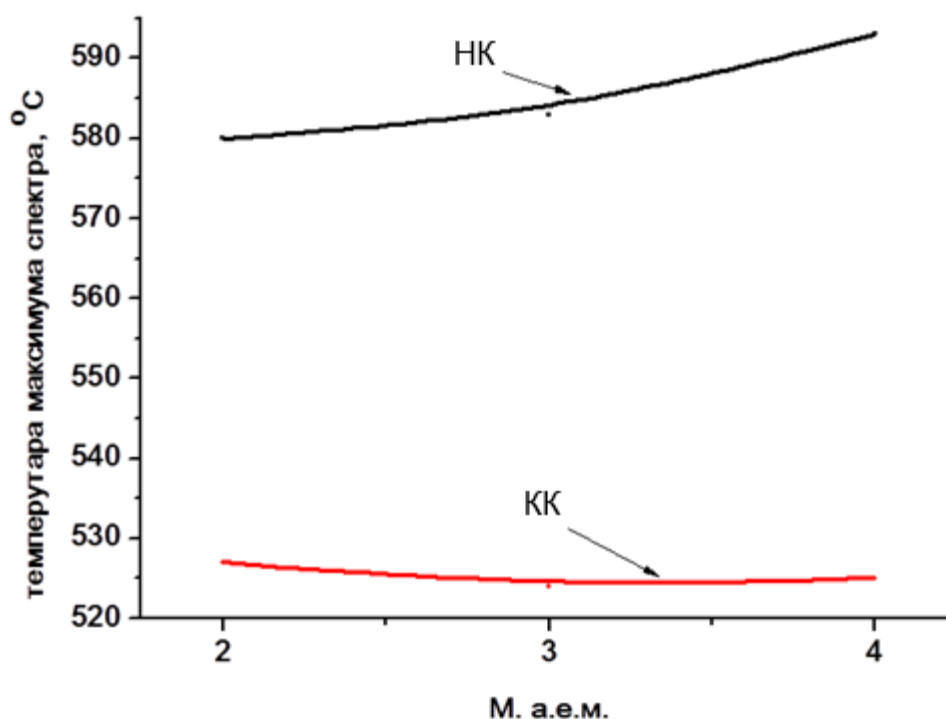


Рисунок 3.10 – Температуры максимумов спектров в зависимости от массы молекулы ("изотопный эффект"). НК и КК – соответственно, нано- и крупнокристаллические образцы.

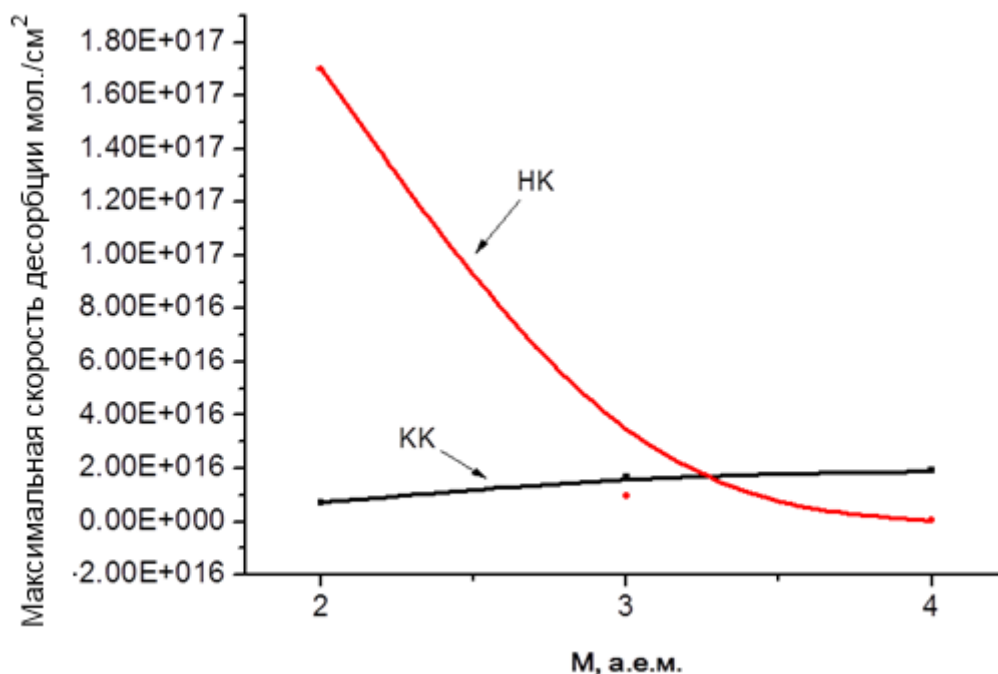


Рисунок 3.11 – Максимальная интенсивность спектров в зависимости от массы молекулы. НК и КК – соответственно, нано- и крупнокристаллические образцы.

В разделе 3.1 было показано, что на накопление водорода в металле (на примере, титана) очень важную роль играет чистота поверхности во время наводороживания. Для определения более чистого плазменного метода (из 2-х рассмотренных) накопления водорода была использована спектроскопия комбинационного (рамановского) смещения, как метод оценки химического состава поверхности. Схема и описание установки приведены в разделе 2.6 [100]. На рис. 3.12 приведены Стоксовы компоненты спектров рамановского смещения при рассеянии света (длина волны лазера 532.8 нм) от поверхностей исходного образца и образцов после насыщении в плазме ВЧР и НСТР. Точная идентификация особенностей в наблюдаемых спектрах в настоящее время затруднена (базы данных по рамановским смещениям далеки от совершенства).

Однако, как большое число особенностей (пики) после насыщения в плазме НСТР, так и более интенсивная люминесценция с этих образцов (образующая "подложку" под рамановскими линиями) указывают на большую загрязненность поверхности в этой плазме.

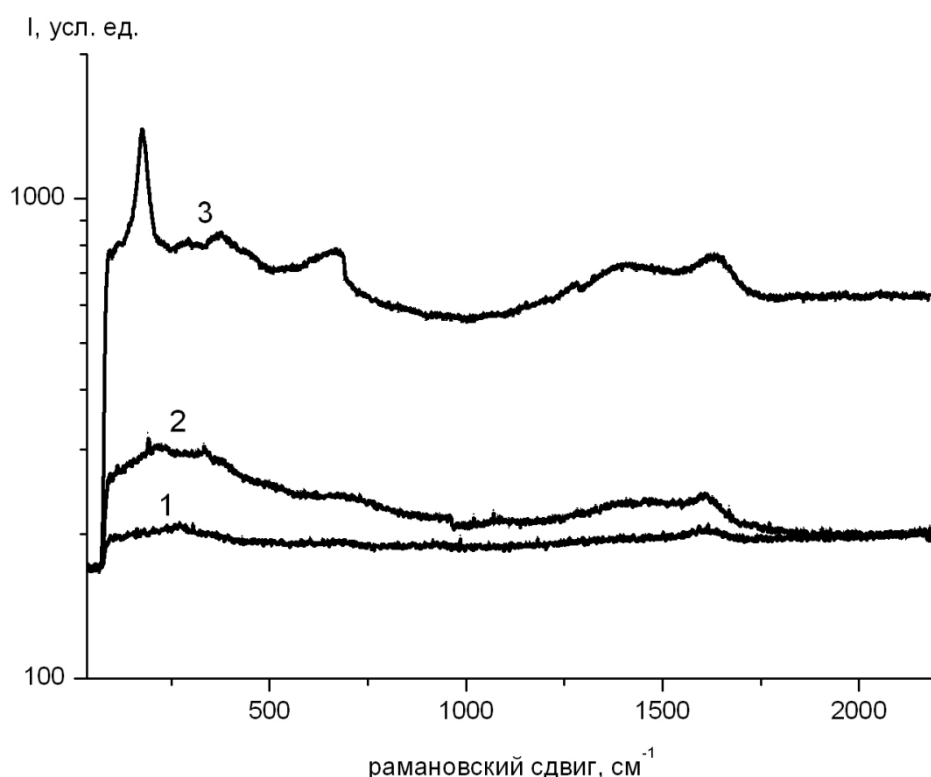


Рисунок 3.12 – Рамановские смещения спектров комбинационного рассеяния излучения с длиной волны 532,8 нм от поверхности исходного образца (1), после насыщения в плазме ВЧР (2), после насыщения в плазме НСТР (3).

Приведенные экспериментальные закономерности позволяют сделать следующие заключения: состояние водорода и дейтерия после их плазменного внедрения в образцы титана, прежде всего, зависят от условий самого внедрения (потенциал плазмы относительно образца, плотность и состав плазмы и пр.). В плане эффективного накопления водорода более приемлема плазма высокочастотного разряда как с точки зрения возможности создания беспримесной водородной плазмы, так и с точки зрения наиболее эффективного внедрения водорода в НКTi. Последнее обусловлено большой развитостью границ зерен и способностью титана создавать большое

количество гидридов (на 1 атом титана может приходиться 2 и более атомов водорода).

3.3 Насыщение образцов нанокристаллического сплава титана из сред разного агрегатного состояния

В данном разделе представлены результаты по насыщению образцов сплава титана в НК состоянии из сред разного агрегатного состояния, а именно, электролитического, ВЧ плазмы и водородной атмосфере при повышенном давлении и температуре. Режимы насыщения представлены в главе 2.

После насыщения образцов сплава титана ВТ6 (рис. 3.14) электролитическим и плазменным методами, максимум выхода водорода наблюдается при $T \sim 650$ °С, при этом $E_{св} = 2,75$ эВ, а после насыщения образцов по методу Сивертса при $T \sim 700$ °С, $E_{св} = 3,05$ эВ. Форма спектров и температурное положение максимума в спектрах, соответствующих электролитическому и плазменному насыщению связаны с заполнением водородных ловушек одного типа и, возможно, с созданием этих ловушек в процессе насыщения. Кроме того, большая полуширина спектра ТСГВ при электролитическом введении водорода по сравнению с полушириной спектров ТСГВ. Большая полуширина при одной энергии связи свидетельствует, по-видимому, что водород находится в одном химическом соединении, но в разных состояниях. Либо образуются зародыши поверхностных пленок в процессе электролитического насыщения [7, 109]. В случае насыщения в ВЧ водородной плазме помимо насыщения образцов водородом может происходить и очистка поверхности потоками водородной плазмы. При введении водорода методом Сивертса образуются ловушки другого типа, о чем свидетельствуют более высокая энергия связи $E_{св} = 3,05$ эВ, соответствующая максимуму кривой 3. Ступенька на этой кривой в диапазоне

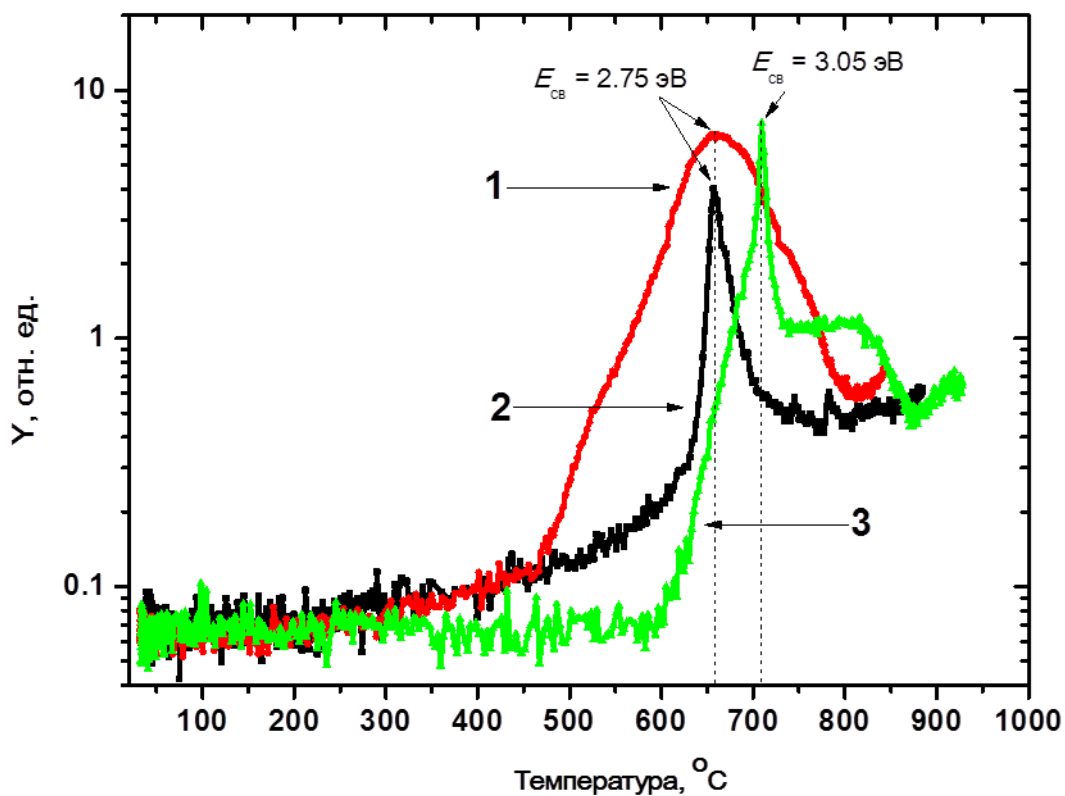


Рисунок 3.14 – Температурные спектры ТСГВ водорода из образцов НК сплава титана: 1 – электролитического насыщения, 2 – насыщения из водородной ВЧ низкотемпературной плазмы, 3 – насыщения по методу Сивертса.

температур 750–800°C, свидетельствует об образовании водородных ловушек с более высокими энергиями связи.

3.4 Исследование диффузии водорода в nano- и крупнокристаллическом сплаве титана

Для того чтобы понять механизм более эффективного захвата водорода НК структурой были определены коэффициенты диффузии и скорость проникновения водорода через металлические мембраны. Для исследования диффузии водорода в титане в НК и КК состоянии использовали метод сопряжения электролитической ячейки с вакуумом через титановую мембрану [4]. Толщина используемых мембран составляла 48 и 50 мкм. Имеющаяся установка (см. также раздел 2.4) позволяет объединить электролитическую ячейку (для насыщения образца водородом) и высоковакуумную камеру (для

масс-спектрометрического анализа прошедших через мембрану продуктов электролиза). Эффективный коэффициент диффузии водорода D_H оценивали исходя из величины промежутка времени от момента включения электролиза и момента возрастания интенсивности линий водорода t_0 по формуле (2.1) Бэррера [107]:

$$D_H = \frac{l^2}{6\Delta t},$$

где l – толщина мембраны, t – величина промежутка времени между моментом включения электролиза и моментом начала возрастания линии водорода, фиксируемой масс-спектрометром, установленным в вакуумной камере.

В качестве электролита использовали 0,1М H_2SO_4 . Плотность тока при электролизе составляла $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, начальное давление в вакуумной камере 10^{-6} торр. В процессе электролиза наблюдался медленный разогрев мембраны в течение одного часа до температуры $T_{эл} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Далее температура оставалась постоянной.

На рис. 3.15. представлены кривые, показывающие изменение содержания водорода в вакуумной камере, прошедшего в процессе электролиза через мембрану из КК- и НК-титана. Видно, что время проникновения водорода через мембрану из НК титана составило 690 мин, а для КК 200 мин, а время выхода линии водорода на стационарный уровень для НК титана составило 707 мин, для КК 210 мин, соответственно.

Значения скорости выхода водорода в вакуумную камеру и выхода на стационарный уровень рассчитаны по формуле (2.1). Значения коэффициента D_H для титана приведены в табл. 3.5. Значение коэффициента D_H и скорость выхода водорода в вакуумной камере на стационарный уровень для НК-титана ниже соответствующих значений для КК-титана. Следует отметить, что полученное в эксперименте значение коэффициента D_H для КК-титана хорошо согласуется с данными работы [4], в которой значения коэффициента D_H технически чистого титана определяли путем изучения распределения

водорода по глубине образца после его частичного насыщения водородом или частичной дегазации (табл. 3.5).

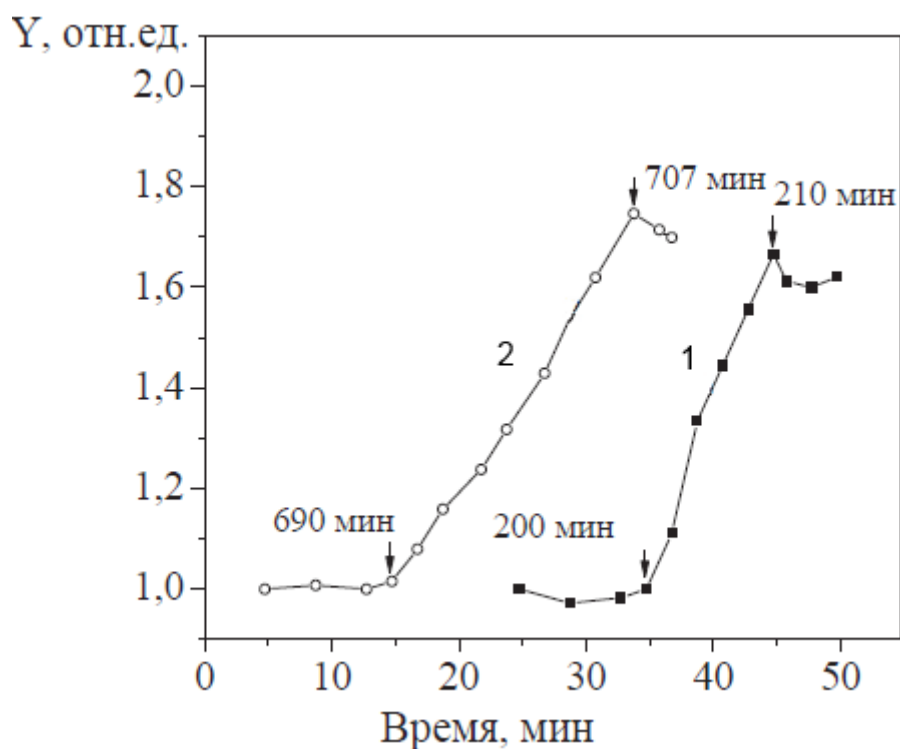


Рисунок 3.15 – Зависимости содержания водорода в вакуумной камере от времени электролиза: 1 – КК-титан; 2 – НК-титан.

Таблица 3.5. Значение эффективно коэффициента водорода и скорости выхода водорода в вакуумной камере на стационарный уровень (V_H) КК- и НК-титана

Титан	Толщина мембраны, мкм	V_H , отн. ед/мин	D_H , м ² /с
КК	–	–	$4,2 \cdot 10^{-14}$ [4]
КК	48	0,62	$3,2 \cdot 10^{-14}$
НК	50	0,34	$1,0 \cdot 10^{-14}$

После определения коэффициента диффузии через мембрану, в этих же образцах измерили концентрацию (массового содержания) водорода. Результаты по определению концентрации водород представлены в табл. 3.6. По полученным данным видно, что концентрация водорода в НК-состоянии титана ВТ-6 после электролитического наводороживания почти в 2,5 раза больше, что свидетельствует о большем накоплении водород в НК-титане по сравнению с КК (табл. 3.6).

Таблица 3.6.. Концентрация водорода в мембранах из КК- и НК-титана

Титан	Концентрация водорода, масс. %	
	Исходный	После электролиза
КК	0,0049	0,0058
НК	0,005	0,0133

Подтверждением большей способности НК-структуры накапливать водород являются результаты, полученные после насыщения в водородной плазме.

На основе результатов, полученных в настоящем разделе можно сделать следующие выводы:

1) формирование в титане НК-состояния приводит к снижению его эффективного коэффициента диффузии водорода и повышению способности накапливать водород в объеме, что преимущественно обусловлено большей протяженностью границ зерен в НК-образцах по сравнению с КК;

2) эффективность поглощения водорода в нанокристаллическом состоянии сплава Ti-6Al-4V более чем на два порядка превышает эффективность поглощения крупнокристаллическим.

Выводы

Представленные в настоящей главе результаты, позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Эффективность насыщения образцов титана ВТ1-0 в высокочастотной водородной плазме растёт с ростом мощности поглощенного плазмой высокочастотного излучения вплоть до значений 200 Вт. Более высокие мощности разряды приводят к модификации поверхности и обогащению поверхности кислородом с образованием О–Н связей.

2. При внедрении водорода из плазмы в объем образца более эффективным способом насыщения является ситуация, когда на поверхность образца поступают ионы плазмы с тепловыми энергиями. В условиях, когда ионы плазмы ускоряются до энергий ~ 100 эВ/атм, эффективность внедрения водорода в объем образца снижается из-за создания поверхностных радиационных дефектов, которые являются эффективными ловушками водорода.

3. Измеренный в настоящей работе эффективный коэффициент диффузии в НК титане Ti-6Al-4V ($1 \cdot 10^{-14}$ м²/с) ниже, чем в КК титане ($3,2 \cdot 10^{-14}$ м²/с).

4. Эффективность поглощения водорода в нанокристаллическом состоянии сплава Ti-6Al-4V более чем на два порядка превышает эффективность поглощения крупнокристаллическим при насыщении в водородной плазме.

5. Нанокристаллический титан в силу большой развитости границ зерен и в силу способности титана создавать большое количество гидридов (на 1 атом титана – 2 и более атомов водорода) является перспективным материалом для создания металлогидридных накопителей водорода.

ГЛАВА 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С СИСТЕМОЙ «ОКСИД АЛЮМИНИЯ НА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ТИТАНЕ»

Как было ранее показано (глава 3), титан ВТ6 в НК состоянии хорошо поглощает и накапливает водород, что обусловлено большой развитостью границ зёрен и образованием межзёренных гидридов [56]. Это указывает на перспективность использования данного материала в качестве накопителя (аккумулятора) водорода. Создание таких накопителей является одной из нерешённых проблем водородной энергетики, которая часто обозначается как "проблема эффективного накопления и хранения водорода". При больших концентрациях водород со временем выходит из металла в окружающую среду, что является недопустимым с точки зрения эффективного хранения водорода. Одним из способов предотвращения такого выхода является создание барьера для водорода на поверхности насыщенного материала, например, путём нанесения тонкоплёночных покрытий. Существует также проблема водородного охрупчивания [7, 13] функциональных и конструкционных материалов, что влечёт необходимость их защиты. Имеются данные [2, 67–75] в соответствии с которыми покрытие Al_2O_3 является хорошим барьером для проникновения водорода.

Поскольку плёнки Al_2O_3 наносились методом магнетронного напыления, результаты, представленные ниже, имеют также академический интерес с точки зрения исследования процесса магнетронного напыления. Интерес к поведению водорода в тонкоплёночных системах обусловлен и внедрением тонкоплёночных технологий в изготовление топливных элементов.

4.1. Приготовление образцов и методы исследования

После подготовки поверхности образцов часть из них насыщалась в водородной плазме ВЧР на установке НИ ТПУ, описанной в [93] и в главе 2.

Режимы насыщения были следующие: для сплава НКTi $T=500$ °С, $t=2$ ч, $P=0,2$ торр, поглощенная мощность $N = 200$ Вт, охлаждение образцов происходило в проточной водородной атмосфере. Для насыщения образцов водородом электролитическим методом в качестве электролитического раствора использовался 1М водный раствор серной кислоты. Насыщение осуществлялось при плотности тока $j = 0,56$ А·см⁻² в течение $t = 2$ ч. Насыщение образцов в водородной атмосфере под давлением осуществлялось в течение $t = 2$ ч при давлении $p = 1,5 \cdot 10^3$ торр (2 атм) и температуре $T = 500$ °С, охлаждение образцов происходило в водородной атмосфере.

Массовое содержание водорода в образцах титана контролировалось анализатором водорода RHEN-602 [102]. Образцы в плазме удаётся насытить до содержания водорода 0.5 % весовых, в зависимости от режима насыщения и состава образцов. В настоящем случае содержание водорода в образцах НК титана составляло 0.2 % весовых (по данным анализатора водорода).

Осаждение плёнок оксида алюминия на подложки из НК титана производилось магнетронным напылением на установке «Яшма-2» [87]. Дополнительная ионная очистка поверхности образцов перед нанесением покрытия производилась при следующих режимах: $U=2500$ В, $I=0,25$ А. После очистки в камеру добавлялся кислород и магнетронная система выводилась в рабочий режим: $P=10^{-3}$ торр, $U=800$ В, $I=10$ А. После стабилизации параметров разряда производилось напыление. Общее время напыления составляло ~1400 с, температура поверхности сплава титана во время напыления покрытия не превышала 50 °С. Толщина плёнок контролировалась с помощью кварцевого измерителя толщины и составила ~400 нм (соответствие толщины покрытия также было проверены методами ВИМС, оже-спектрометрией и по результатам измерения микротвердости). Чтобы исключить нагрев образцов, напыление производилось сканированием подвижного столика (на котором помещались образцы) под распылительной системой. Общее количество проходов рабочего столика составило 200.

Профили распределения водорода в тонкоплёночных системах производилось методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Использовалась серийная установка МС-7201М (производства Украины) модернизированная авторам путём автоматизации процесса измерения и обработки результатов на компьютере. Основные параметры при получении представляемых здесь данных: предельное давление – 10^{-9} торр; рабочее давление – $2 \cdot 10^{-6}$ торр; первичный пучок ионов Ar^+ с энергией $E_{\text{п}}=4,5$ кэВ и плотностью тока на образце $J_{\text{п}} \sim 0.1$ мА/см², круглого сечения диаметром ~ 2 мм; угол падения – 45° . Кратер, образованный пучком ионов аргона после анализа методом ВИМС использовался для послойного анализа плёнок методом комбинационного рассеяния света. То есть, лазерным пучком, сфокусированным до 10 мкм поточечно (от дна кратера к поверхности плёнки (или наоборот)) измерялись спектры комбинационного рассеяния. Длина волны света использовавшего лазера $\lambda=532.8$ нм. Для измерений использовалась установка CentaurHR компании "НаноСканТехнологии" [100].

Послойные исследования стехиометрии плёнки проводились методом ЭОС с разрешением по глубине ~ 1 нм на установке «Шхуна». В установке используется оже-анализатор “цилиндрическое зеркало” с разрешающей способностью по энергии 0,1%. В анализатор коаксиально встроен источник электронов, формирующий зондирующий пучок диаметром 1 мкм. Энергия электронов 3 кэВ. Для распыления поверхности исследуемого образца использовался пучок ионов аргона, диаметр которого можно изменять от 0,5 до 2 мм. Пучок ионов формируется источником, ось которого наклонена на 70° относительно нормали к поверхности исследуемого образца. Энергия ионов 3 кэВ. Давление в камере анализа $P_{\text{ау}} \sim 10^{-8}$ торр.

Для определения послойной зависимости твердости плёнок от глубины проникновения индентера использовался метод Виккерса на установке “NanoHardnessTester” (CSEMcompany) [97–99]. Параметры эксперимента: сила нагружения – от 5 до 300 мН; индентер – тетрагональная алмазная пирамида с углом при вершине 136° ; разрешение по глубине – 15 нм.

4.2 Свойства системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКТi}$ полученной магнетронным напылением на подложку насыщенную и ненасыщенную водородом

Пленки Al_2O_3 наносились методом магнетронного распыления как на исходные образцы НКТi так и на насыщенные водородом. Это позволило исследовать ряд процессов и эффектов при проникновении водорода из насыщенного титана через плёнку нанесенную методом магнетронного распыления.

На рис. 4.1 представлены распределения выхода вторичных ионов H_2^+ , полученные методом ВИМС при распылении системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКТi}$ до и после насыщения подложки водородом. Откуда 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, а также захватом поверхностью пленки водорода из атмосферы.

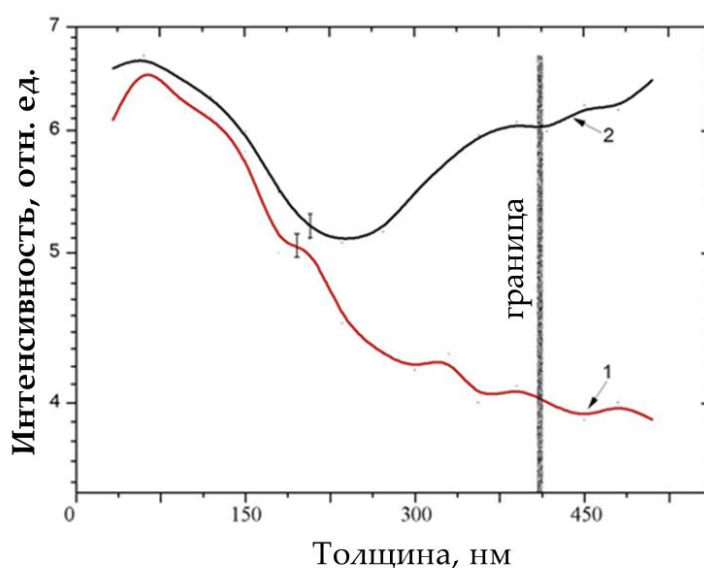


Рисунок 4.1 – Глубинные профили распределения выхода водорода H_2 из системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКТi}$: 1 – до насыщения подложки водородом, 2 – после насыщения.

Кривая 2 указывает на увеличение содержания водорода в толщине пленки от ~200 нм (~50% толщины плёнки) и 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 адсорбата, что привело в десорбции водорода из подложки в пленку. До глубины 200 нм расхождение в поведении кривых 1 и 2 лежит в пределах ошибки (ошибка измерения показана вертикальными черточками на кривых).

Для определения наличия водорода на границе раздела пленка-подложка методом оже-электронной спектроскопии получены глубинные профили распределения основных элементов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HKTi}$ (рис. 4.2), с насыщенной и не насыщенной водородом подложкой.

Видно, что эти профили (рис. 4.2а и 4.2б) 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 можно связывать с проникновением водорода в плёнку в процессе её нанесения (рис. 4.1). На это указывает также рис. 4.2с, на котором показан химический сдвиг спектра оже-электронов из атомов кислорода. Видно, что спектр имеет место значительный химический сдвиг при переходе от пленки к подложке. Известно, химический сдвиг в ЭОС и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) обусловлен изменением первоначальной энергии связи электронов в атоме, вызванной изменением электронного окружения атома [28–30]. 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 "пленка-подложка" в процессе нанесения плёнки формируются соединения –

металлические гидрооксиды (оксигидриды). Авторами [110] было показано, что при нанесении пленки оксида алюминия электрохимическим анодированием в водных растворах образуется гидратированный оксид алюминия. Для того, чтобы идентифицировать соединения на границе раздела системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HKTi}$ использован метод рамановского рассеивания.

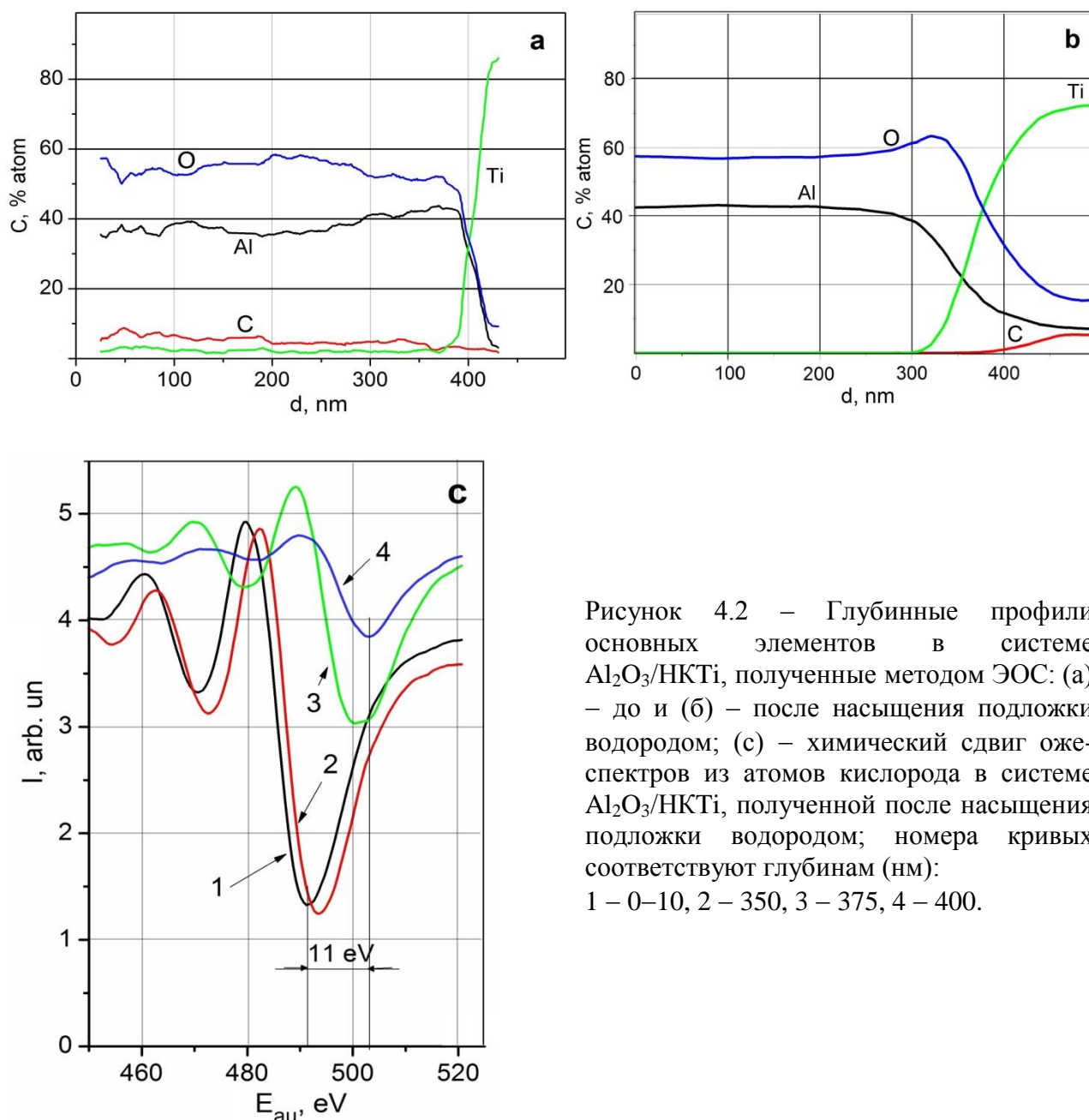


Рисунок 4.2 – Глубинные профили основных элементов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HKTi}$, полученные методом ЭОС: (а) – до и (б) – после насыщения подложки водородом; (с) – химический сдвиг оже-спектров из атомов кислорода в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HKTi}$, полученной после насыщения подложки водородом; номера кривых соответствуют глубинам (нм): 1 – 0–10, 2 – 350, 3 – 375, 4 – 400.

На рис. 4.3а показано микроскопическое изображение склона кратера, полученного при анализе методом ВИМС. Стрелками показаны точки, в которых измерялись спектры рамановского смещения, показанные на рисунках 4.3б и 4.3в (стрелка 1 – дно кратера, 14 – поверхность плёнки Al_2O_3).

Соответственно, на рис. 4.3б и 4.3в номера кривых соответствуют точкам показанным стрелками на рис. 4.3а. При этом спектры рис. 4.3б получены с ненасыщенного водородом образца, а на рис. 4.3в – с насыщенного.

Интерпретация спектров рамановского смещения в настоящее время хорошо выполняема только для рассеяния света на монокристаллах (на фононах), молекулах и наночастицах (на колебательных и вращательных уровнях). Мы же имеем дело с наноразмерными тонкими плёнками, для которых базы данных по рамановским спектрам ещё не сформированы. Тем не менее, сравнение данных, представленных на рис. 4.3б, 4.3в выявляет следующее:

1. В зависимостях интенсивности спектров рамановского рассеяния от их рамановского сдвига (спектры рамановского сдвига) при анализе обоих типов образцов наблюдаются полоса и пики в области $100\text{--}700\text{ см}^{-1}$, что характерно для комбинационного рассеяния на сложных оксидах алюминия и титана [111].

2. Для пленки, нанесённой на насыщенную подложку, наблюдаются линии в области $1250\text{--}1850\text{ см}^{-1}$, характерны для гидроокислов алюминия. Для ненасыщенного образца линии при 1398 и 1627 см^{-1} (соответствующие гидроокислу алюминия [111]) присутствуют на поверхности плёнки, в результате взаимодействия оксидной пленки с водородом в атмосфере, 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 дополнительных пиков, соответствующих величинам волновых чисел 747 , 970 и 1815 см^{-1} . Причём эти дополнительные пики наблюдаются только вблизи границы раздела "плёнка–подложка" (точки 2–6 на рис 4.2а). Что указывает на наличие соединений, не относящихся к окислам металлов в этой области по сравнению с ненасыщенной водородом подложкой. Вместе с тем, для с ненасыщенной подложкой НКТi водородом, пики при 1398 и 1627 см^{-1}

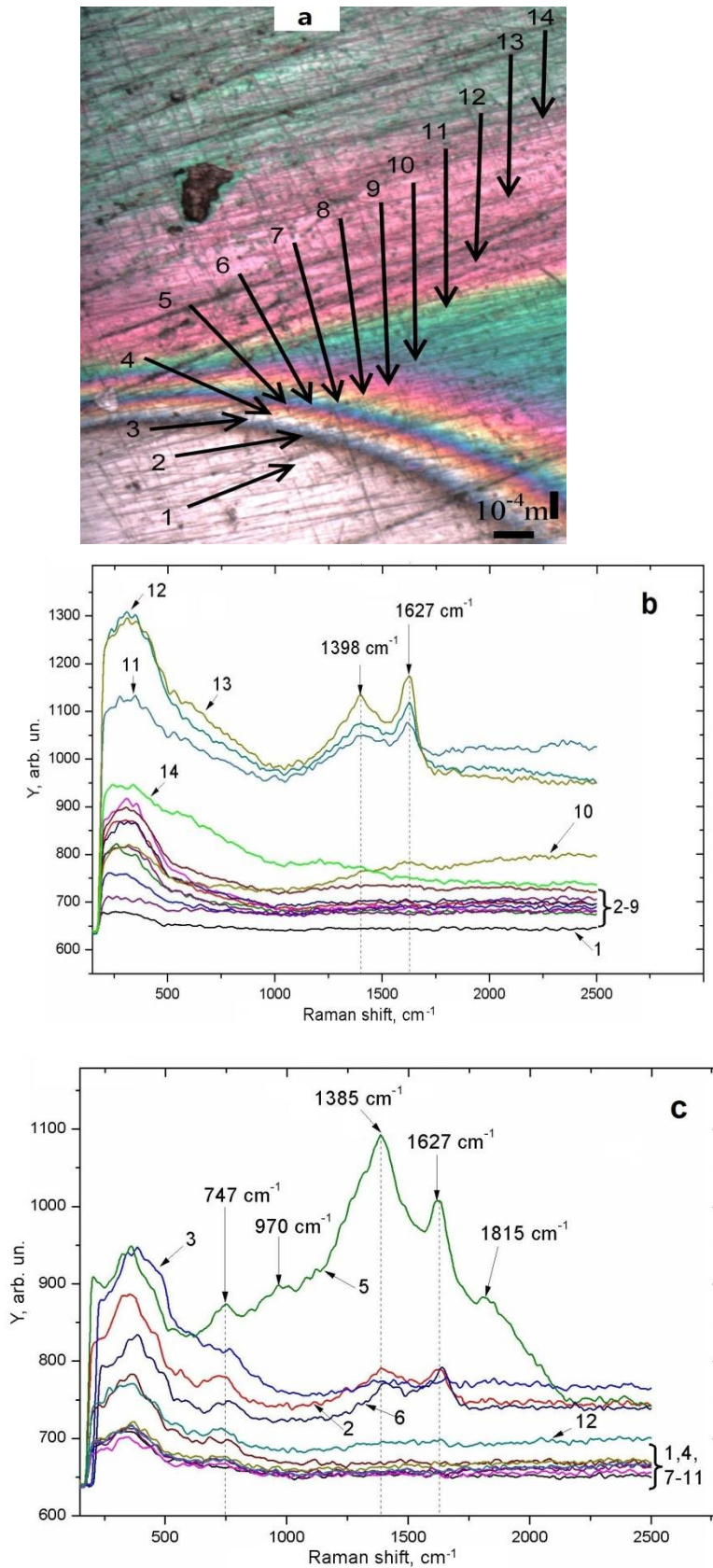


Рисунок 4.3 – Изображение склона кратера на поверхности системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ распыленной пучком Ar^+ и спектры рамановского смещения: а) номера точек на изображении соответствуют номерам кривых на спектрах; б) спектры из образцов с ненасыщенной водородом подложки; с) из образцов с насыщенной водородом подложкой.

(принадлежащие к группе пиков гидроокисла алюминия [111]) наблюдались только на границе раздела плёнка–атмосфера.

Таким образом, представленные результаты по химическому сдвигу в ЭОС и спектрам рамановского сдвига в совокупности свидетельствуют, что в процессе магнетронного нанесения плёнки, водород проникает в плёнку, и в приграничную область "плёнка–подложка" и формируются новые химические соединения: гидроокислы титана и алюминия.

Формирование этих соединений влияет на механические свойства пограничного слоя системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$. Так, на рис. 4.4 показана зависимость глубины проникновения наноиндентера от величины приложенной нагрузки. Данная зависимость получена на установке "NanoHardnessTester" методом Виккерса [96–99]. Из рис. 4.4 видно, что нанотвёрдость в обоих образцах (после прохождения плёнки индентером) убывает. В случае, когда подложка

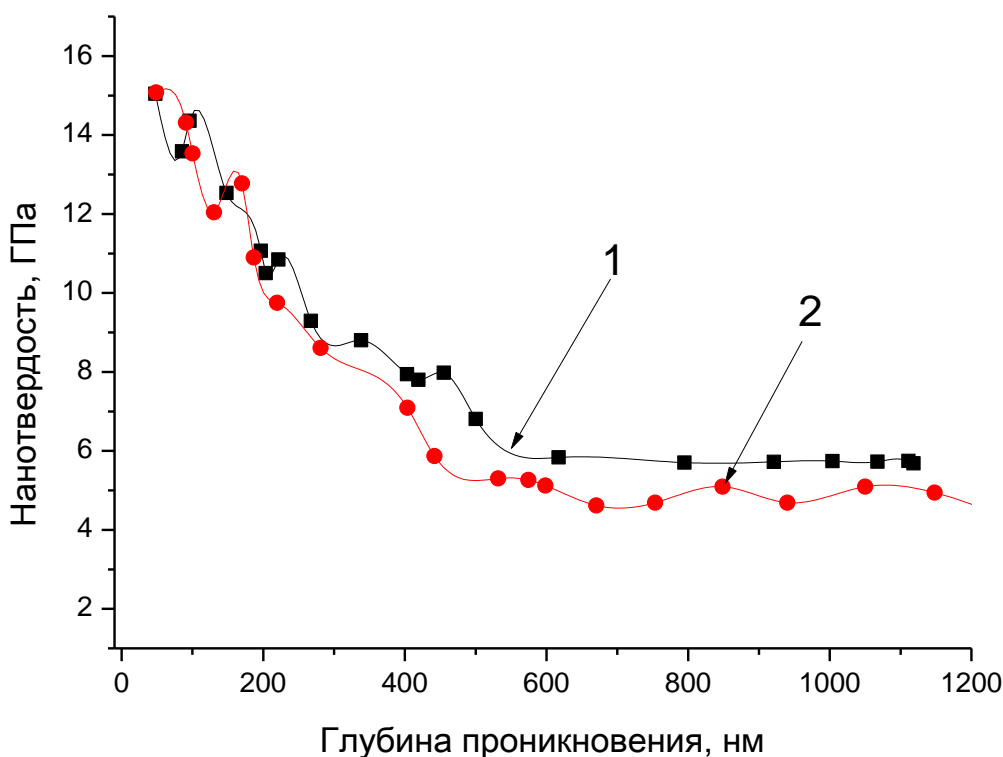


Рисунок 4.4 – Зависимость твердости от глубины проникновения индентера: 1 – система $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ с предварительно насыщенной водородом подложкой, 2– без насыщения.

насыщена (кривая 1), наблюдается плато на толщине пленки 200–450 нм, с

дальнейшим уменьшением твердости вплоть до подложки. Такие результаты являются подтверждением новой структуры с более высокой твердостью. В области соприкосновения плёнки с атмосферой и вплоть до толщины ~ 200 нм, нанотвёрдость в обоих образцах (с насыщенной водородом подложкой и без) сравнима по величине. При прохождении слоёв, прилегающих к границе раздела с подложкой, в случае насыщенной подложки нанотвёрдость не изменяется. Эта закономерность согласуется с результатами, приведенными выше (известно [99], что образование гидридов упрочняет материал). Совокупность представленных выше результатов, позволяет утверждать:

1. В результате магнетронного нанесения плёнок оксида алюминия на НК титан, получают плёнки послойно неоднородные по химическому составу. При нанесении плёнок оксида алюминия на образцы НК титана, предварительно насыщенные водородом происходит проникновение водорода из образцов вглубь плёнок. Это проникновение ограничивается областью вблизи границы раздела "плёнка–подложка" (затрагивает область ~ 200 нм со стороны плёнки) и приводит к формированию новых химических соединений, содержащих водород.

2. При магнетронном нанесении плёнок Al_2O_3 на НКTi в узкой, прилегающей к границе раздела области изменяется фазовый состав плёнки: формируются соединения, представляющие собой гидроокислы алюминия и титана.

3. Процесс формирования плёнки при её нанесении методом магнетронного напыления нельзя объяснить в рамках простых механизмов роста плёнки (послойный, островковый и послойно островковый). В случае насыщенной водородом пленки необходимо учитывать стимулированный магнетронными ионами выход водорода из подложки и возможность эрозии нанесённой на более ранней стадии плёнки в процессе её дальнейшего нанесения.

4.3 Особенности насыщения водородом системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ из плазмы, электролита и водородной атмосферы под давлением

В данном разделе представлены результаты по проникновению водорода через тонкопленочную систему $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ из сред разного агрегатного состояния (газ, жидкость, плазма) на способность пленки оксида алюминия препятствовать проникновению водорода. В качестве подложки использовался титана марки ВТ6 в НК состоянии, как было установлено ранее данный материал является хорошим накопителем, а значит и регистратором водорода, что в дальнейшем позволит использовать данный материал в качестве детектора водорода.

Указанные режимы насыщения подобраны так, чтобы максимум интенсивности спектров ТСГВ находился в одном порядке величины после насыщения металлов, в частности титана (разд. 4.3.1) всеми методами, это можно видеть на рис. 4.5. на спектрах 1. Далее, в этих же режимах насыщались тонкопленочные системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$ (разд. 4.3.2).

Как известно [4, 5, 11], водород при взаимодействии с поверхностью металлов может привести к водородному охрупчиванию (оптическим снимок поверхности после наводороживания представлен в результате чего на поверхности образуются микротрещины.

На рис. 4.5 представлены зависимости выхода водорода от температуры (температурные спектры ТСГВ) из образцов НКTi без пленки и с пленкой Al_2O_3 в зависимости от метода насыщения. Из рис. 4.5 и табл. 4.1 видно, что во всех 3-х случаях интенсивность выходов водорода (S) и их интегральное значение значительно выше в случае образцов без пленок. Это означает, что данная пленка препятствует проникновению водорода в образец, что согласуется с работами [65–71]. Также в зависимости от метода насыщения можно видеть, что после насыщения в водородной плазме и по методу Сивертса наблюдаются узкие пики, в отличие от электролитического насыщения, это различие объясняется наличием на поверхности оксидной

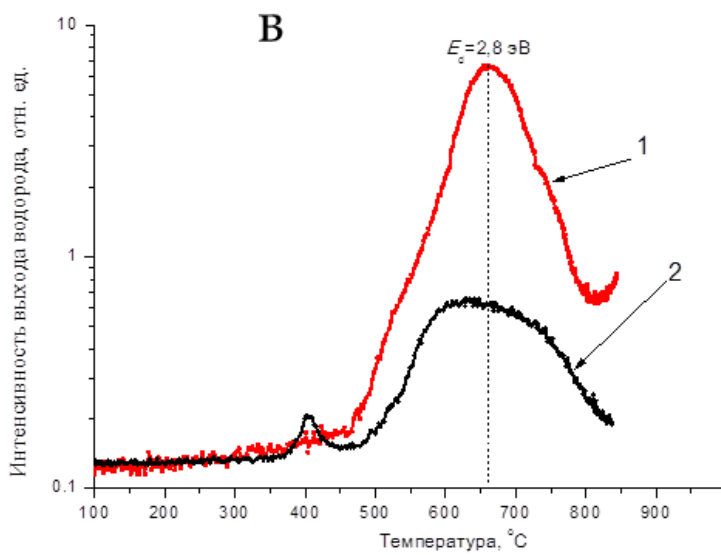
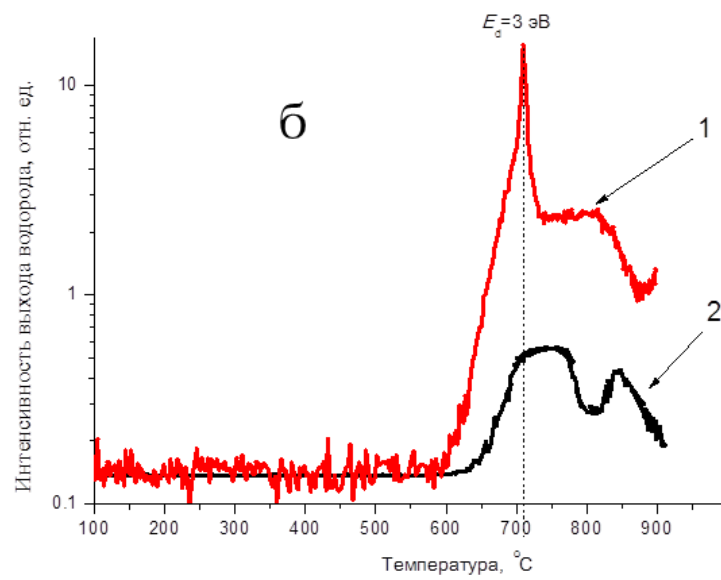
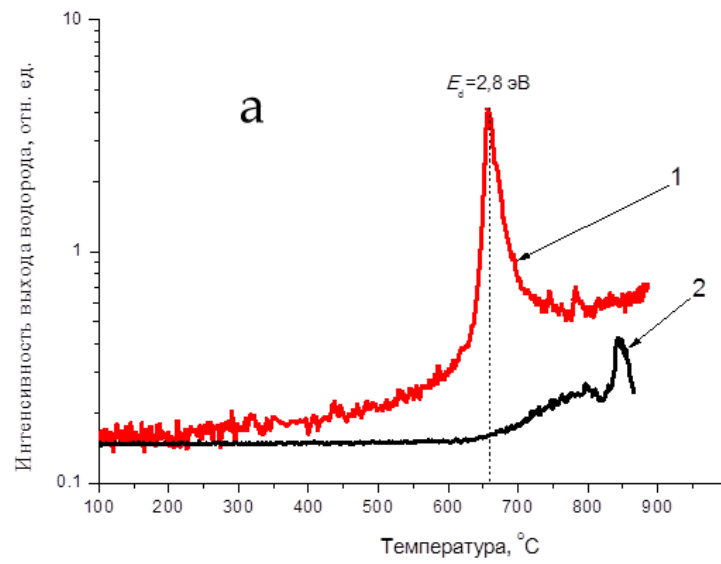


Рисунок 4.5 – Спектры ТСГВ после насыщения образцов НКТi (1) и системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКТi}$ (2): а – водородной плазмой, б – методом Сиверта, в – электролитическое насыщение.

пленки образовавшейся в процессе электролитического насыщения. Не менее важным является и положение температурных максимумов, а точнее разные энергии активации десорбции (E_d). Так после электролитического и плазменного метода $E_d = 2,8$ эВ, а после метода Сивертса $E_d = 3$ эВ, такое различие очевидно связано с разными водородными ловушками.

Таблица 4.1 Интегральный выход водорода через пленку Al_2O_3 при насыщении системы $Al_2O_3/ НКTi$

	Электролитическое	Из газовой атмосферы под давлением (по методу Сивертса)	Насыщение в плазме высокочастотного разряда
S (НКTi)	926	751	342
S ($Al_2O_3/ НКTi$)	163	122	22
S (TiНК)/ S ($Al_2O_3/ НКTi$)	5,7	6,2	15,5

На рис. 4.6 показаны микроскопические изображения (микроскоп OlympusBX 43) поверхности тонких плёнок после насыщения образцов водородом из 3-х сред разного агрегатного состояния. Видно, что микроструктура плёнки не изменяется после электролитического насыщения рис. 4.6а и б. После плазменного насыщения структура поверхности пленки становится менее шероховатой, это происходит на счет распыления поверхности пленки ускоренными ионами водорода, при этом плёнка может становиться более тонкой (рис. 4.6в) (результаты по измерению толщины пленки после насыщения в водородной плазме в данной работе не приведены). В случае после насыщения методом Сивертса видны микротрещины на поверхности пленки (рис. 4.6г), но при сравнении с исходной поверхностью после насыщения методом Сивертса (рис. 4.6д) размеры их отличаются в ~10 раз.

Насыщение в плазме производится при той же температуре, что и насыщение методом Сиверста, поэтому растрескивание плёнки (рис. 4d) нельзя объяснить различием коэффициентов теплового расширения. По-видимому, всё дело в давлении (в плазме давление пониженное $P \sim 0,2$ торр,

при насыщении методом Сиверста – повышенное $P \sim 1500$ торр). Повышенное давление в камере способствует быстрому накоплению водорода и созданию избыточного давления водорода в приповерхностных слоях плёнки. Это, а также малый коэффициент диффузии водорода через плёнку (согласно литературным данным [112] он на 3 – 5 порядков ниже, чем у титана), приводит к растрескиванию верхнего слоя пленки. Таким образом, растрескивание пленки произошло из-за избыточного напряжения, создаваемого водородом в пленке.

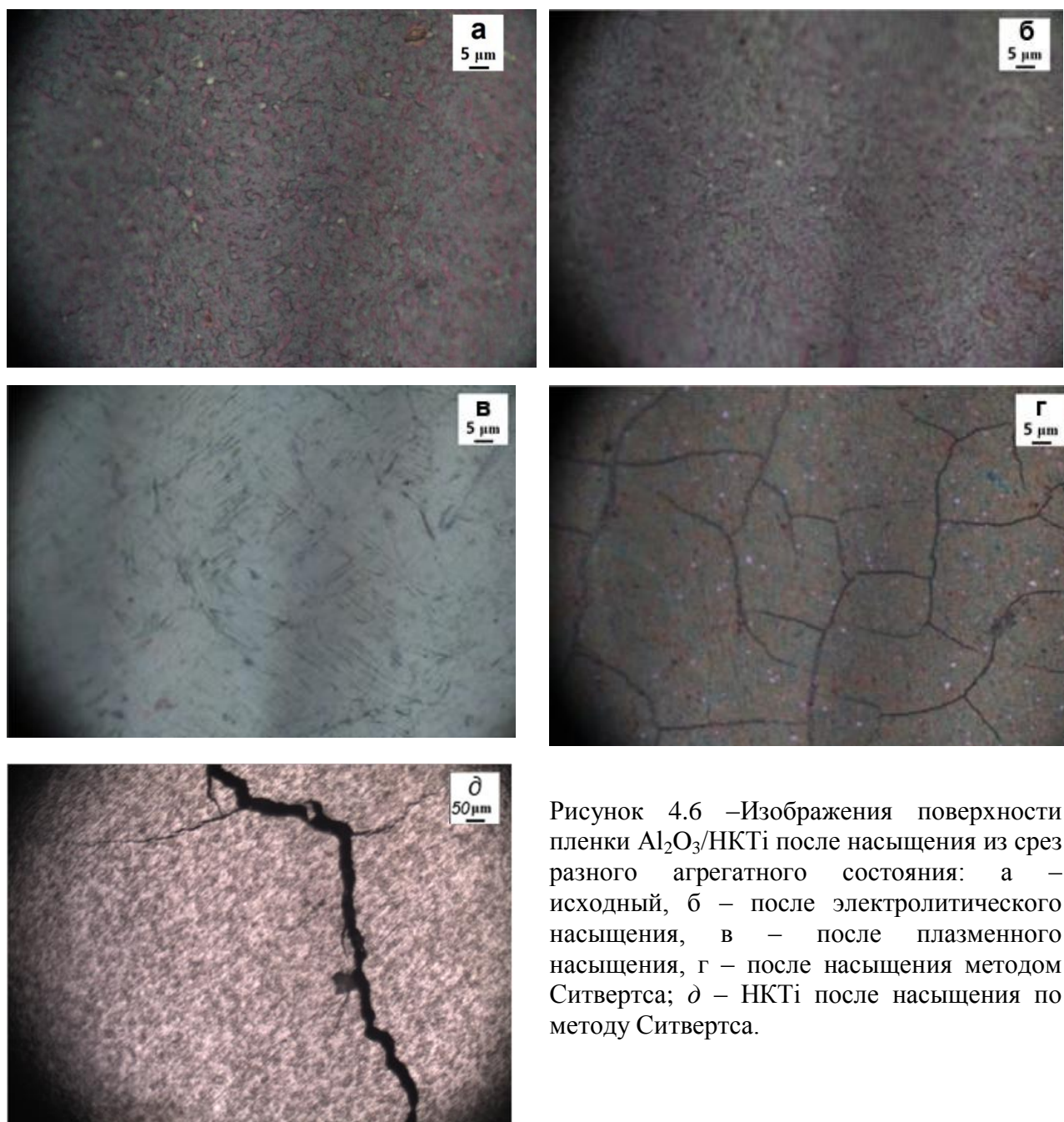


Рисунок 4.6 –Изображения поверхности пленки $Al_2O_3/NiTi$ после насыщения из срез разного агрегатного состояния: а – исходный, б – после электролитического насыщения, в – после плазменного насыщения, г – после насыщения методом Ситвертса; д – $NiTi$ после насыщения по методу Ситвертса.

Результаты, представленные на рис 4.6 и таб. 4.1 позволяют утверждать, что пленка Al_2O_3 может эффективно препятствовать проникновению водорода только в условиях её эксплуатации в жидких водород содержащий растворах и средах с пониженным давлением.

4.4 Исследование температурного и радиационного воздействия на НКТi и систему Al_2O_3 /НКТi

Как уже указывалось, важной для водородной энергетики проблемой является безопасное извлечение водорода из накопителей, в которых он хранится, в частности, из металл-гидридов. Для безопасного извлечения недопустимо нагревать гидриды до температур, при которых они разлагаются (как правило, ~ 1000 °С). Поэтому необходимо максимально снизить температуру извлечения. В работе [5] было показано, что полное удаление водорода из образцов титана НКТi при электронно-стимулированной десорбции происходит в области температур на 50 °С ниже температуры рекристаллизации. Такой вывод был сделан на основе результатов облучения образца при энергии электронов 30 кэВ, в течение длительного времени при постоянной температуре 300 °С. То есть, плотность тока пучка ускоренных электронов была такова, что разогрев поверхности образца не превышал 300 °С.

На рис. 4.8. представлены температурные спектры выхода водорода из образцов НК титана при радиационно-стимулированном воздействии в процессе облучения электронами с одновременным термическим подогревом образцов. Заметим, что в силу малой плотности тока электронного пучка, радиационный нагрев образца не превышал 80 °С. Дополнительный подогрев образца начинали после стабилизации температуры радиационным нагревом (80 °С). Из рис. 4.8 видно, что выход водорода из всех трех образцов начинается с температуры $T \sim 400$ °С. Максимум выхода приходится при $T \sim 480$ °С – для исходного образца, $T \sim 500$ °С – для образца, насыщенного в

водородной ВЧ плазме, и $T \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ – для образца, насыщенного в ВЧ плазме, с нанесенной пленкой Al_2O_3 .

Наибольшая интенсивность выхода водорода при радиационном воздействии наблюдается после насыщения в ВЧ плазме, а наименьшая – на образце после насыщения в ВЧ плазме и нанесением пленки Al_2O_3 . Такая же зависимость наблюдается и при интегральном выходе водорода (таб. 4.2).

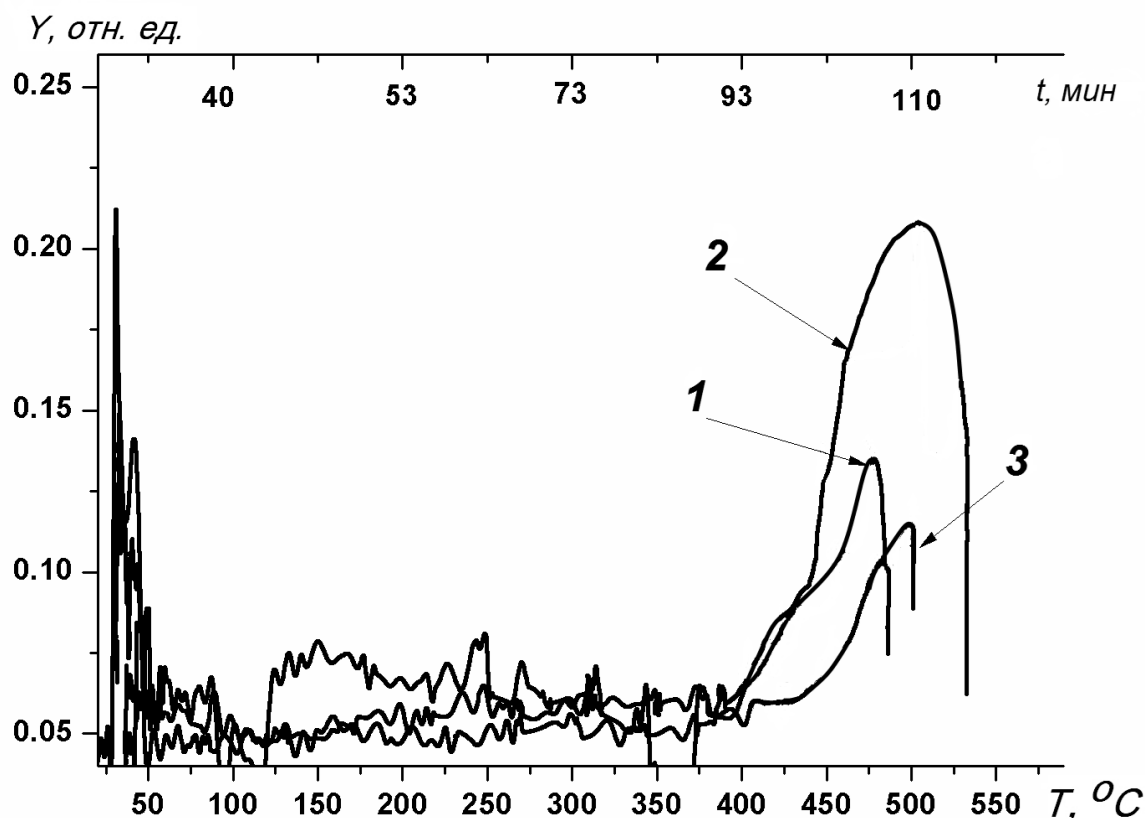


Рисунок 4.8 – Выход водорода из сплава НК титана марки ВТ-6 под действием электронного пучка ($E_{\text{эл}}=30 \text{ кэВ}$ плотность тока на образце $J= 2\div 3 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$) с одновременным нагревом образца, 1 – исходный, 2 – насыщенный в ВЧ плазме, 3 – насыщенный в ВЧ плазме, после чего покрытый пленкой Al_2O_3 .

В описанных зависимостях проявляются защитные свойства пленки оксида алюминия, препятствующей (по меньшей мере, частично) выходу водорода из образца.

На рис. 4.9, 4.10, показаны температурные спектры ТСГВ при линейном нагреве до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ранее облученных электронами образцов (тех самых, выход из которых при облучении и нагреве показан на рис. 4.8).

На рис. 4.9 и 4.10 представлены спектры ТСГВ до и после облучения электронами. Из рис. 4.9 видно, что выход водорода из всех трех образцов начинается с температуры $T \sim 450$ °С. Для исходного образца и образца, насыщенного в водородной ВЧ плазме, наблюдается медленно возрастающее плато при $T \sim 450$ °С с резким увеличением интенсивности водорода при температуре $T \sim 720$ °С. Для образца, насыщенного в ВЧ-плазме, с нанесенной пленкой Al_2O_3 наблюдаются три пика при $T \sim 650$ °С, $T \sim 740$ °С и $T \sim 780$ °С.

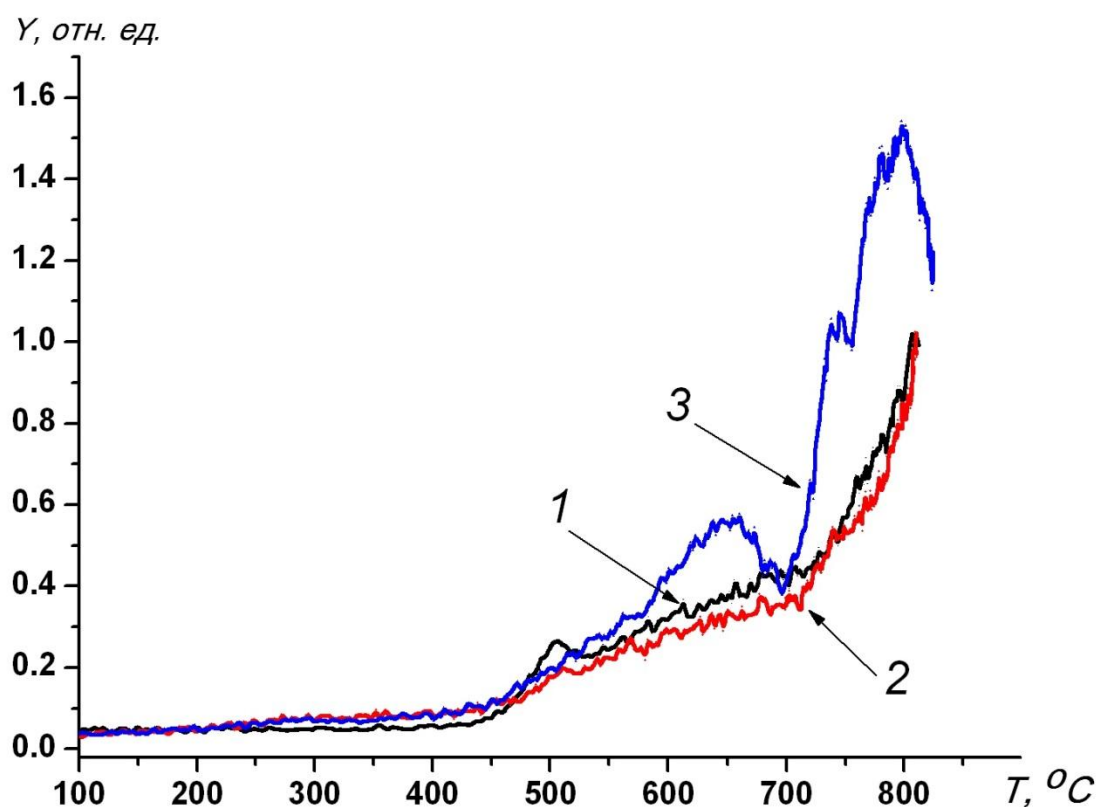


Рисунок 4.9– Спектры ТСГВ водорода из сплава НК титана марки ВТ-6 после облучения электронами: 1 – исходный, 2 – насыщенный в ВЧ плазме, 3 – насыщенный в ВЧ плазме, после чего покрытый пленкой Al_2O_3 .

Наименьшая интенсивность выхода водорода наблюдается из исходного и насыщенного в ВЧ плазме образцов с нанесенной пленкой Al_2O_3 , в отличие от образца, насыщенного в ВЧ плазме. Это говорит о том, что пленка предотвращает (по меньшей мере, частично) выход водорода из образца при радиационном воздействии, это подтверждают и результаты интегрального выхода водорода (табл. 4.2).

На рис. 4.10 показан выход водорода из образцов, приготовленных аналогично тем, что представлены на рис. 4.8 и 4.9, но не подвергавшихся никаким воздействиям до установки в камеру для ТСГВ. Видно, что для исходного образца наблюдается медленно возрастающее плато с $T \sim 480$ °С, для образца, насыщенного в ВЧ плазме, наблюдаются два пика: при $T \sim 710$ °С и $T \sim 770$ °С, а для образца, насыщенного в ВЧ плазме, с нанесенной пленкой Al_2O_3 – пик при температуре $T \sim 750$ °С. Наибольшая интенсивность выхода водорода наблюдается из образцов без пленки.

Заметим, что, как следует из сравнения рис. 4.8 и 4.10, начало выхода и его максимум в условиях облучения электронами расположены при значительно более низких температурах (на 200–250°С), чем при обычном линейном нагреве. То есть, извлечение водорода из металл-гидридных твердотельных аккумуляторов может быть проведено при значительно меньших температурах, если их нагревать в условиях воздействия на их поверхность ускоренных электронов. Заметим также, что при ТСГВ предварительно облученных электронами образцов выход водорода начинается при температуре ~ 250 °С. Однако, чтобы уверенно утверждать, что предварительное облучение образцов ведет к столь сильному понижению температуры начала выхода водорода, требуются дополнительные исследования.

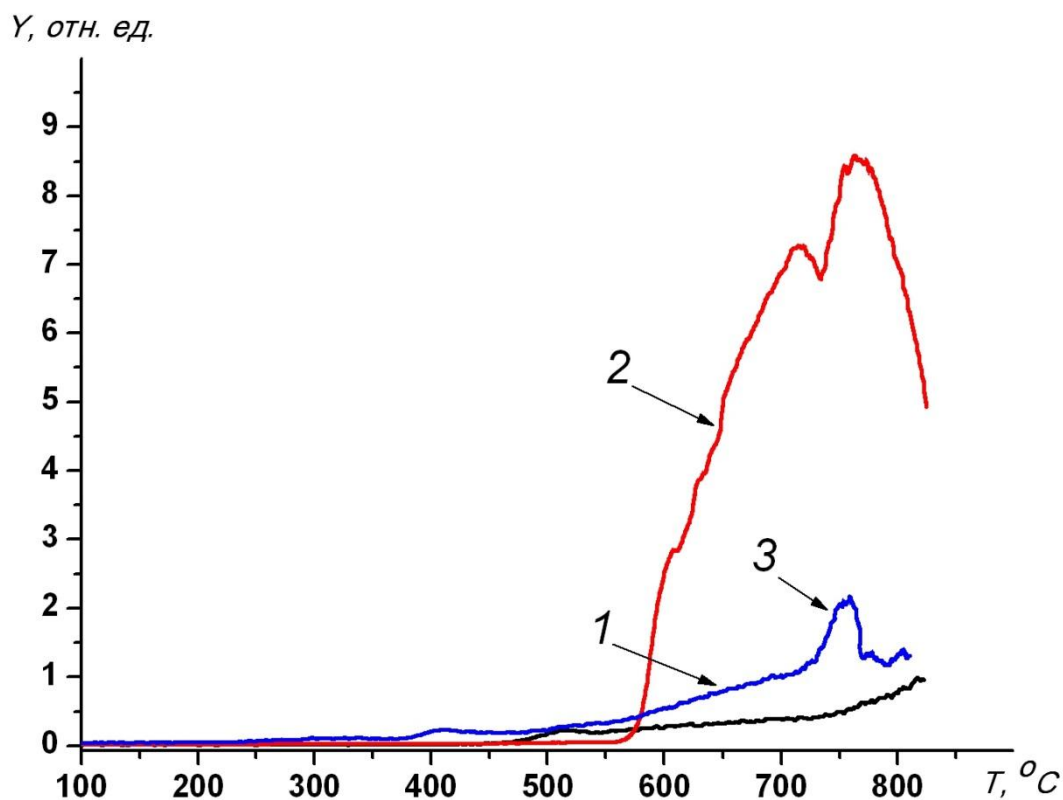


Рисунок 4.10 – ТСГВ водорода из сплава НК титана марки ВТ-6 без облучения электронами: 1 – исходный, 2 – насыщенный в ВЧ плазме, 3 – насыщенный в ВЧ плазме, после чего покрытый пленкой Al_2O_3 .

Таблица 4.2. 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_2O_3 / НКТi после насыщения НКТi в ВЧ плазме и нанесения плёнки Al_2O_3
Интегральный выход, усл. ед.			
РСГВ	30,8	44,1	26,3
ТСГВ после РСГВ	169,5	153,7	251,3
ТСГВ	140,9	1445,7	321,3

Выводы

1. В результате магнетронного нанесения плёнок оксида алюминия на НК титан, получаются плёнки послойно неоднородные по химическому составу. При нанесении плёнок оксида алюминия на образцы НК титана, предварительно насыщенные водородом происходит проникновение водорода

из образцов вглубь плёнок. Эта проникновение ограничивается областью вблизи границы раздела "плёнка–подложка" (затрагивает ~ 200 нм плёнки) и приводит к формированию новых химических соединений, содержащих водород.

2. При магнетронном нанесении плёнок Al_2O_3 на НКTi в узкой, прилегающей к границе раздела области изменяется фазовый состав плёнки: формируются соединения, представляющие собой гидроокислы алюминия и титана.

3. Процесс формирования плёнки при её нанесении методом магнетронного напыления нельзя объяснить в рамках простых механизмов роста плёнки (послойный, островковый и послойно островковый). В случае насыщенной водородом пленки необходимо учитывать стимулированный магнетронными ионами выход водорода из подложки и возможность эрозии нанесённой на более ранней стадии плёнки в процессе её дальнейшего нанесения.

4. Исследования термо- и радиационно-стимулированного выхода водорода из образцов НК титана выявили: 1) пленка Al_2O_3 в значительной мере предотвращает проникновение водорода из образца наружу даже в условиях радиационного и температурного воздействия; 2) 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.

Заключение

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. Показано, что данная пленка выступает в качестве «барьера» препятствующему выходу водорода из НКTi, и в тоже время проявляет защитные свойств по проникновению водорода из

водородной плазмы и электролитического насыщения через пленку системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{НКTi}$.

Проведенный комплекс исследований позволяет выделить следующие основные результаты работы.

1. Создана экспериментальная методика эффективного накопления водорода в металлах (отработана на НК и КК образцах титана) в низкотемпературной плазме высокочастотного разряда с одновременной диагностикой плазмы.

2. Создана методика исследования радиационно-стимулированного выхода газов в вакуум при облучении поверхности металлов ускоренными (от 100 эВ до 50 кэВ) электронами при одновременном нагреве (в диапазоне 20–800 °С) образцов. Для этого разработаны и изготовлены дополнительные вакуумные устройства в установке для исследования радиационного и термического выделения газов из неорганических материалов кафедры общей физики НИ ТПУ.

3. 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.

4. 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 O–H связей. При этом кислород выделяется из стенок кварцевого реактора под воздействием ВЧ-излучения.

5. 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 внедрении в образцы нанокристаллического титана от потенциала плазмы относительно образца, плотности, зарядового состава и температура плазмы.

6. Температуру извлечения водорода из металлогидридных аккумуляторов можно понизить на 200–250 °С, 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.

7. 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 объём образца.

8. 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.

9. 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.

Благодарности

В заключении автор выражает благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору кафедры общей физики НИ ТПУ Никитникову Николаю Николаевичу, а также сотрудникам кафедры общей физики НИ ТПУ, в особенности профессору Тюрину Ю.И., профессору Чернову И.П., заведующему кафедры общей физики Лидеру А.М., а так же Кудиярову В.Н., Шулепову И.А. и Степановой Е.Н. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении экспериментальных данных. Отдельная благодарность выражается сотруднику кафедры экспериментальной физики НИ ТПУ Юрьеву Ю. Н. за помощь в напылении пленок. Автор благодарит сотрудников НИЯУ «МИФИ» Беграмбекова Л.Б., Садовского Я.А. за помощь в проведении эксперимента по насыщению в водородной плазме НСТР и исследованию термодесорбции изотопов водорода.

Список литературы

1. Грабовецкая Г.П., Никитенков Н.Н., Мишин И.П., Душкин И.В., Степанова Е.Н., Сыпченко В.С.. Диффузия водорода в субмикроструктурном титане// Известия Томского политехнического университета, 2013. – Т. 322 – №2. – С. 55 – 59.
2. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2005. – №. 12(32). – С. 14–37.
3. Yamada-Takamura Y, Koch F, Maier H, Bolt H. Hydrogen permeation barrier performance characterization of vapor deposited amorphous aluminum oxide films using coloration of tungsten oxide //Surface and Coatings Technology.2002. – №153. – P. 114-118.
4. Гельд П.В., Рябов Р.А. Водород в металлах и сплавах. – М: «Металлургия», 1974. –272 с.
5. Галактионова Н.А. Водород в металлах. – М:Металлургиздат,1967 г. – 302с.
6. Гутцов Н.Т. Труды научно-технического общества черной металлургии. – М.: Metallurgizdat, 1955. – Т. 4.– 105 с.
7. Баумбах Х., Крениг М., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Черданцев Ю.П.Неравновесные система металл-водород. Титан, нержавеющая сталь. Томск: Изд-во Томского гос. ун-та. 2002. – 350 с.
8. Меркулова Г. А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов: учеб.пособие. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2008. – 312 с.
9. Бокрис Дж.О. Кинетика электрических процессов. – «Некоторые проблемы современной электрохимии». – М: ИЛ, 1958, – С. 209 – 321.
10. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: «Химия», 1967. – 856 с.
11. Матысина З.А., Щур Д. В. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах. – Д.: 2002. – 420 с.

12. Mintz M.H., Bloch J. A kinetics model for hydrogen-metal reactions controlled by a phase transformation step // J. Chem. Physics. – 1983. – V. 78, – № 11. – P. 6569 – 6583.
13. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. – М: «Металлургия», 1979. – 221 с.
14. Карненко Г.В., Крипякевич Р.П. Влияние водорода на свойства стали. – М: Metallurgy, 1962. – 198 с.
15. Besenbacher F., Bottiger J., Myers S.M. Defect trapping of ion-implanted deuterium in nickel. J.Appl.Phys.:1982. – V.53, – P. 3536 – 3546.
16. Thomas B. Hydrogen Effects in Metals. Ed. Bernstein I.M., Thompson A.W. Met. Soc. AIME, 1981. – P. 77 – 85.
17. Швед М.М. Измерение эксплуатационных свойств железа и стали под давлением водорода. Киев: Наукова думка, 1985. – 120 с.
18. Сыпченко В.С., Никитенков Н.Н., Сигфуссон Т.И., Тюрин Ю.И., Кудрявцева Е.Н., Хашхаш А.М., Чернов И.П., Хоружий В.Д. Особенности накопления водорода в металлах при насыщении в плазме, электролите и в водородной атмосфере под давлением // Известия РАН. Серия физическая – М. 2012. – Т.76 – №6. – С. 794 – 797
19. Кудияров В.Н., Лидер А.М., Пушилина Н.С., Кренинг Х.В. Особенности распределения водорода в титане VT1-0 в зависимости от способа насыщения: электролитическим способом и методом Сивертса // Альтернативная энергетика и экология, 2012.– №. 11.– С. 10-15.
20. Winkler A., Rendulic K D. Adsorption kinetics for hydrogen adsorption on nickel and coadsorption of hydrogen and oxygen // Ibid. 1982. – V. 118. –№ 1/2. – P. 19 –31.
21. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. М: Metallurgy, 1986. – 128 с.
22. Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах// Успехи физических наук. 2003. – Т. 173. – №10. – С. 1107 – 1129.

23. Сыпченко В.С., Никитенков Н.Н., Кудрявцева Е.Н., и др. Особенности плазменного насыщения нанокристаллических и крупно-кристаллических образцов титана водородом и дейтерием // Известия РАН. Серия физическая – М. 2012. – Т.76 – №6. – С. 803– 806
24. Степанова Е.Н., Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Сыпченко В.С., Мельникова Т.Н., Мазыкин А.А. Формирование ультрамелкозернистого состояния в сплаве Zr–1Nb методом, сочетающим обратимое легирование водородом и горячую пластическую деформацию // Известия высших учебных заведений «Физика», 2014. – Т. 57. – № 11/2. – С. 140-145.
25. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск. Наука. – 2001. – 232 с.
26. Schlapbach L. Ed. Hydrogen in Intermetallic Compounds // Topics in Applied Physics. – Berlin: Springer-Verlag, 1992. – V. 67.–P. 197.
27. Гапонцев А. В. Анализ процессов диффузии водорода в металлах и сплавах с кристаллическим беспорядком: автореф. дис. канд. ф.-м. н. – Екатеринбург, 2003.– 24 с.
28. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М: Мир, 1989. – 564 с.
29. Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. – М: Наука, 2006. – 490 с.
30. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
31. Хашхаш А.М. Исследование поведения водорода в нержавеющей стали при температурном и радиационном воздействии: автореф. дис. канд. техн. наук. – Томск, 2010. – 19 с.
32. Horvath J. Diffusion in nanocrystalline materials // Defects and Diffusion, 1989. – P. 66-69.
33. Nikitenkov N.N., Tyurin Yu.I., Sigfusson T.I., Kudryavtseva E.N., Sypchenko V.S., Dushkin I.V., Khoruzhii V.D., Grabovetskaya G.P., Stepanova E.N.,

- Chistyakova N.V. Features of the Plasma Saturation of Nanocrystalline and Coarse-Crystalline Titanium Samples with Hydrogen and Deuterium// Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2012. – V.76. –№.6. – p. 803–806.
34. Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Structure and Properties of Ultrafine-Grained Materials Produced by Severe Plastic Deformation. Mater. Sci. Eng. A168:1993. – P. 141–148.
35. Клоцман С.М. Диффузия в нанокристаллических материалах / С.М. Клоцман // ФММ: 1993. – Т. 75. – № 4. – С. 5 – 18.
36. Лариков Л.Н. Диффузионные процессы в нанокристаллических материалах // Металлофизика и новейшие технологии, 1995. – Т. 17. – №1.Т.17, – С. 3 – 31.
37. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Физ. мет.и металловедение. 1999. Т. 88. № 1. С. 50–73. – 200. – Т.89. – № 1. – С. 91–112.
38. Kirchheim R., Sommer F., Schluckebier G. Hydrogen in amorphous metals I // Acta Metal, 1982. – V.30. – №6. – P.1058 –1068.
39. Jaggy F, Kieninger W, Kirchheim R, in Metal-Hydrogen Systems. Munchen: R. Oldenbourg-Verlag, 1988. – V.1. – P. 431
40. Hirscher M., Mössinger J, Kronmüller H. Diffusion of hydrogen in heterogeneous systems. Mater. 1995. –Т6. – 635 p.
41. Zou J. X. , Grosdidier T., Chuang K. , Dong Z. Mechanisms of nanostructure and metastable phase formations in the surface melted layers of a HCPЕВ-treated D₂ steel // ActaMaterialia, 2006. – V. 54. – №. 20. – P. 5409 –5419.
42. Вяткин А., Престинг Х., Старков В., Кoenиг С., Конле И., Кениг У. Палладиевая мембрана на основе макропористого кремния для сепарации водорода из топливной смеси в процессе риформинга // Альтернативная энергетика и экология, 2004. – № 3. – С. 46 – 49.
43. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И.. Методы исследования систем металл-водород: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 286 с.
44. Реми Г. Курс неорганической химии. М: Мир, – 1972. Т. 1(2). – 824 с.

45. Мартыненко Ю.В. Взаимодействие плазмы с поверхностями // Итоги науки и техники. Сер. Физика плазмы, 1982. – Т. 3. – С. 119 – 175.
46. Мартыненко Ю.В., Рязанов А.И., Фирсов О.Б., Явлинский Ю.Н. Взаимодействие атомных частиц с твердым телом // Вопросы теории физики плазмы. 1983. – Вып. 42. – С. 205 – 266.
47. Mintz M.H., Bloch J. A kinetics model for hydrogen-metal reactions controlled by a phase transformation step // J Chem Physics. – 1983.– V. 78.№ 11. –P. 6569 – 6583.
48. Взаимодействие водорода с металлами/под ред. А.П.Захарова/. – М: Наука, 1987. – 295 с.
49. Белоус В.А., Лапшин В.И., Марченко И.Г., Неклюдов И.М. Радиационные технологии модификации поверхности. Ионная очистка и высокодозовая имплантация // ФИП. 2003. – Т 1. – № 1. – С 40–48
50. Чернов И.П., Коротеев Ю.М. // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 3. – С.51-57.
51. Физическое материаловедение. В 7 томах. Том 4. Физические основы прочности. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование / под ред. Калин Б.А/ – М.: МИФИ, 2008. – 696 с .
52. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Баумбах Х., Кренинг М., Радиационно-стимулированный выход водорода из металлов. Томск. Изд-во Том. Ун-та, 2000. – 264 с.
53. Чернов И. П., Мамонтов А. П., Тюрин Ю. И. Миграция водорода в стали и сплавах, стимулированная ионизирующим излучением//Изв. ВУЗов. 1994. – №11. – С. 72 – 79.
54. Sypchenko V. S., Nikitenkov N. N., Tyurin Yu. I., Dushkin I. V., Kiseleva E. S., Yur'ev Yu. N. Studying the Effects of Temperature and Radiation on the $Al_xO_{1-x}/TiNC$ System // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2014.– V. 78. –№. 6. –p. 540–543.
55. Беграмбеков Л.Б. Процессы в твердом теле под действием ионного и плазменного облучения: Учебное пособие. – М: МИФИ, 2008. – 196 с.

56. Степанова Е.Н., Грабовецкая Г.П., Мишин И.П., Сыпченко В.С., Мельникова Т.Н., Мазыкин А.А. Формирование ультрамелкозернистого состояния в сплаве Zr–1Nb методом, сочетающим обратимое легирование водородом и горячую пластическую деформацию // Известия высших учебных заведений «Физика». 2014. – Т. 57. – № 11/2. – с. 140 – 145.
57. Тюрин Ю.И., Смекалина Т.В. Радиационно-стимулированный выход водорода из металлов и сплавов. // Доклады Всероссийской научно-технической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий». Изд-во ТулГУ, Тула, 2007. – С.190-192
58. Кудияров В. Н., Тимченко Н.А., Зубавичус Я.В., Лидер А.М. Исследование формирования в титановом сплаве ВТ1-0 гидридных фаз при насыщении водородом из газовой среды методом коротковолновой дифракции синхротронного излучения // Известия вузов. Физика. 2013.– Т. 56.– №. 11/3. –С. 48 – 52.
59. Амаев А.Д., Крюков А.М. и др. Исследование механических свойств облученных в реакторах АЭС образцов материалов корпусов ВВЭР // ВАНТ, Сер. Атомная энергия, 1984. – Т.57. – Вып. 3. – с. 165 – 167.
60. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали. – Металлургия: 1985. – 192 с.
61. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Ф.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М: Энергоатомиздат. 1981. – 232 с.
62. Разработка и выбор состава коррозионно-стойкого в водородосодержащих средах покрытия для легкоокисляющихся материалов. Технический отчет. Москва, НПЦ «ИНТЕКО» ГП «КраснаяЗвезда». 2002. –с. 52.
63. Mintz M.H., Bloch J. Evaluation of the kinetics and mechanisms of hydriding reactions U Progress in Solid State Chemistry. – 1985. – V. 16. №3.– P 163 – 194.
64. Fromhold A T. Theory of metal oxidation. Fundamentals. North-Holland, 1976. – V. 1. – 269 p.
65. Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. Metal hydrides. New York – London: Academic Press, 1968. – 368 p.

66. Mintz M.H., Bloch J. kinetics and mechanism of the U-H reaction // *Ibid.* 1981. – V.81. – №2. – P. 301 – 308
67. Roberts R.M., Elleman T.S, Ralmour I. H, Verghese K. Hydrogen permeability of sintered aluminum oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 1979. – V. 62. –p.
68. Forcey K.S., Ross D.K., Wu C.H. The formation of hydrogen permeation barriers on steels by aluminising // *J Nucl Mater*, 1991. – V.182. – P. 36 – 51.
69. Perujo A., Forcey K.S., Sample T. Reduction of deuterium permeation through DIN 1.4914 stainless steel (MANET) by plasma-spray deposited aluminum. *J Nucl Mater* 1993. – V.207. – P. 86 – 91.
70. Murray G.T., Bouffard J.P., Briggs D. Retardation of hydrogen embrittlement of 17-4 PH stainless steels by nonmetallic surface layers. // *Metall Trans A*, 1987. – V. 18. – P. 162– 164.
71. Song R.H, Pyun S. Hydrogen permeation through a bilayer of Fe/electrodeposited Ni. *J Electrochemical Soc*, 1990. – V137. – p. 1051 – 1056.
72. Song R.G. Hydrogen permeation resistance of plasmasprayed Al₂O₃ and Al₂O₃ wt.% TiO₂ ceramic coatings on austenitic stainless steel // *Surf Coat Technol*, 2003. – V. 168. – P. 191 – 194.
73. Fukai T, Matsumoto K. Surface modification effects on hydrogen permeation in high- temperature, high-pressure, hydrogen-hydrogen sulfide environment // *Corrison*, 1994. – V. 50. – P. 522 – 530.
74. Perujo A, Serra E, Kolbe H, Sample T. Hydrogen permeation rate reduction by post-oxidation of aluminide coating on DIN 1.4914 martensitic steel (MANET) // *J Nucl Mater*, 1996. – P. 233 – 237.
75. Yamabe J, Matsumoto T, Matsuoka S, Murakami Ya. New mechanism in hydrogen-enhanced fatigue crack growth behavior of a 1900-mpa-class high-strength steel // *Int J Fract*, 2012. – V. 177. – P.141 –162.
76. Sokhi R.S., Forcey K.S., Ross D.K., Earwaker L.G. Investigation of aluminum steel as a barrier to tritium using acceleratorbased and hydrogen permeation techniques // *Nucl Instrum Methods Phys Res*, 1989. – V. 40. – P. 780 – 784.

77. Shan C, Wu A, Li Y, Zhao Z, Chen Q, Huang Q, et al. The behavior of diffusion and permeation of tritium through 316L stainless steel with coating of TiC, TiN and TiC. J // Nucl Mater, 1992. – V. 191. – P.221 – 225.
78. Hollenberg G.W., Simonen E.P., Kalinin G, Terlain A. Tritium/hydrogen barrier development // Fusion Eng Des.,1995. – V.28. – P. 190 – 208.
79. Takano N, Murakami Y, Terasaki F. Hydrogen diffusion in a thin film of Pd, Ni and Cu deposited on iron // Scr Metall Mater, 1995. – V32, – P. 401 – 406.
80. Serra E, Benamati G, Ogorodnikova OV. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials // J Nucl Mater, 1998. – V. 255. – P. 105 – 115.
81. Serra E, Glasbrenner H, Perujo A. Hot-dip aluminium deposit as a permeation barrier for MANET steel // Fusion Eng Des., 1998. – V.41. – P. 149 – 155.
82. Blach T.P., Grey E. MacA. Sieverts apparatus and methodology for accurate determination of hydrogen uptake by light-atom hosts // Jornal of alloys and Compounds. – 2007. – V. 446-447. – P. 692 –697
83. Evard E.A., Gabis I.E. A. P. Voyt. Study of the kinetics of hydrogen sorption and desorption from titanium // Jornal of Allays and Compounds, 2005. – V. 404 – P. 335 – 338.
84. Кудияров В.Н., Лидер А.М. Изучение процессов сорбции и десорбции водорода при помощи автоматизированного комплекса «GasReactionController» // Фундаментальные исследования, 2013. – №10. – С 3466–3471.
85. Давыденко В.И., Иванов А.А., Вайсен Г. Экспериментальные методы диагностики плазмы. Новосибирск, 1999. – С 148.
86. Лебедев Ю. А. Электрические зонды в плазме пониженного давления. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://plasma.karelia.ru/pub/fntp/Lebedev.pdf> . свободный – Загл. с экрана.
87. Ананьин П.С., Баинов Д.Д., Косицын Л.Г., Кривобоков В.П. „Легостаев В.Н., Юдаков С.В. Плазменная установка для нанесения покрытий на

- поверхность твердых тел «Яшма-2». // Приборы и техника эксперимента, 2004. – №4. –С.137 – 141.
88. Якименко Л.М., Модылевская И.Д., Ткачек З.А. Электролиз воды. «Химия». М: Химия, 1977. – 264 с.
89. Mintz M.H., Bloch J. A kinetics model for hydrogen-metal reactions controlled by a phase transformation step // J. Chem. Physics, 1983. –V. 78, N 11. – P. 6569 – 6583.
90. Pick M.A., Sonnenberg K. A model for atomic hydrogen-metal interactions – application to recycling, recombination and permeation // J. Nucl. Mater, 1985. – V.131. –№ 2. – P. 208-220.
91. Айрапетов А.А., Беграмбеков Л.Б., Вергазов С.В. и др.. Захват и удержание кислорода и дейтерия в углеграфитовом композите при облучении в дейтериевой плазме с примесью кислорода // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2009. –Вып. 3. – С. 25 – 29.
92. Садовский Я. А. Газообмен между водородной плазмой с примесью кислорода и поверхностью нержавеющей стали: дис.канд. ф.-м. наук. – М., 2011. – 117 с.
93. Сыпченко В.С., Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И., Хоружий В.Д., Сигфуссон Т.И. Исследование влияния параметров низкотемпературной водородной плазмы на эффективность насыщения материалов водородом // Известия высших учебных заведений «Физика». 2014, – Т. 57. – № 11/3. – с. 110 – 116.
94. Никитенков Н.Н., Хоружий В.Д., Хашхаш А.М., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Термостимулированная десорбция из образцов, насыщенных атомарным и молекулярным водородом // Труды XIX Междунар. конф. Взаимодействие ионов с поверхностью. ВИП-2009, Звенигород, 2009. М: 2009, Т.1. – С. 152–154.
95. Nikitenkov N.N., Hashhash A.M., Shoulepov I.A., Khoruzhii V.D., Tyurin Yu.I., Chernov I.P., Kudryavtseva E. N. A Plant for Study Radiation and Thermal

- Desorption of Gases from Inorganic Materials // Instruments and Experimental Techniques, 2009. – V. 52. – № 6. –P. 865-870.
96. Никитенков Н.Н., Шулепов И.А., Степанов И.Б., Тупикова О.С. Исследование твёрдости поверхности материалов: учебное пособие / Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 139 с.
97. Шугуров А.Р., Панин А.В., Оскомов К.В. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования // Физика твердого тела, 2008. – Т. 50. – № 1. – С. 45 – 49
98. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. – 312 с.
99. Головин Ю.И. Наноиндентирование как средство комплексной оценки физико-механических свойств материалов и субмикробиъектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2009. – Т. 75. – № 1. – С. 45 – 59.
100. Nano Scan Technology. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanoscantech.com/>, свободный. – Загл. с экрана.
101. Хасанов О.Л., Шулепов И.А., Полисадова В.В., Качаев А.А., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г.. Оже-спектроскопия механоактивированных порошков диборида циркония // Известия Томского политехнического университета, 2011. – Т. 318. – № 2 – С. 131-136
102. RHEN602. Определение общего и поверхностного водорода методом плавления в атмосфере инертного газа. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru.leco-europe.com/product/rhen602/> , свободный. – Загл. с экрана.
103. Кузнецов П. В. Сканирующая зондовая микроскопия поверхности твердых тел и связанные с ней технологии. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 122 с.
104. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – г. Нижний Новгород, 2004. – 110 с.
105. Тюрин Ю.И., Семенов А.М., Никитенков Н.Н. Высоковакуумный метод измерения коэффициентов диффузии легких изотопов в металлах in situ //

- Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2004. – № 5. – С. 90–93.
106. Бекман И. Н. Мембраны в медицине. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://profbeckman.narod.ru/MedMemb.htm>. свободный – Загл. с экрана.
107. Баранов В.П. Определение эффективных коэффициентов диффузии водорода в деформированных высокопрочных сталях. // Современные проблемы науки и образования, 2007. –№1. – С. 38–41.
108. Мельникова Е.Н., Грабовецкая Г.П. Эволюция структурно-фазового состояния титанового сплава Ti-6Al-4V в крупнозернистом и субмикроструктурном состоянии в процессе наводороживания // IV Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: сборник трудов. Томск: Изд.-во ТПУ, 2007. – С. 66– 68.
109. Бурнышев И.Н., Калюжный Д.Г. О катодном наводороживании титана // Химическая физика и мезоскопия. 2014. – Т. 16. – № 2. – С. 250–256.
110. Муратова Е. Н. Искусственно и естественно упорядоченные микро- и наноразмерные капиллярные мембраны на основе анодного оксида алюминия: дисс. канд. тех. наук. – Санкт-Петербург, 2014 г. – 118 с
111. 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. –V19. – P. 438.
112. Такурис С.Я. Диффузия водорода через различные оксиды переходных металлов: дис. канд. хим. наук. – Рига, 1983. – 161 с.