

УДК 539.231

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ ТИТАНА, СПЛАВА ЦИРКОНИЯ Zr–1% Nb И ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЫ Ti/Zr–1% Nb

© 2022 г. В. С. Сыпченко^а, *, Н. Н. Никитенков^а, Ю. И. Тюрин^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия

*e-mail: sypchenko@tpu.ru

Поступила в редакцию 23.01.2022 г.

После доработки 15.03.2022 г.

Принята к публикации 20.03.2022 г.

Представлены результаты исследований взаимодействия водорода с технически чистым титаном VT1-00, циркониевым сплавом Zr–1% Nb и системой Ti/Zr–1% Nb. Система Ti/Zr–1% Nb получена плазменно-иммерсионной ионной имплантацией титана из вакуумного дугового разряда в циркониевый сплав Zr–1% Nb. Приведены результаты рентгенофазового анализа системы Ti/Zr–1% Nb и профили распределения химических элементов по глубине, измеренные методом спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда до и после имплантации титана в сплав циркония, а также после насыщения водородом образцов полученной системы. Показано, что при плотности тока ионов титана 5 мА/см² и потенциалах смещения на образце 500, 1000, 1500 В на имплантируемой приповерхностной области образца формируется тонкий (~300 нм) наноструктурированный слой, содержащий преимущественно титан. При насыщении системы Ti/Zr–1% Nb водородом (методом Сиверта) в этой области формируются гидриды титана и циркония. Доказана возможность обнаружения (методом термостимулированного газовойделения) тонких наноструктурированных слоев гидридов титана, к которым метод рентгенофазового анализа не чувствителен. Получены данные о процессе формирования гидридов при насыщении системы Ti/Zr–1% Nb водородом с разными концентрациями в диапазоне 70–300 мд.

Ключевые слова: водород, титан, цирконий, плазменно-иммерсионная ионная имплантация, термостимулированное газовойделение, рентгенофазовый анализ, гидриды.

DOI: 10.31857/S1028096022100132

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы цирконий широко используется в качестве легирующего элемента. Титан и цирконий принадлежат к одной группе периодической системы, поэтому проявляют близкие химические и физические свойства. Сплав TiZr представляет собой твердый раствор, что делает его более устойчивым к коррозии, чем другие сплавы, и придает ему биосовместимость, сравнимую с чистым Ti, но с лучшими или сопоставимыми механическими свойствами [1–6]. Ионная имплантация дает возможность ввести контролируемую концентрацию элемента в тонкий поверхностный слой. Впервые это было показано Эшвортом около 50 лет назад. Известно, что имплантация титана может улучшить коррозионную стойкость, трибологические свойства и изменить твердость стали, никеля, алюминия и других металлов [7–10]. Имплантация титана может изменить

характеристики поверхности керамики [11, 12] и повлиять на стойкость полимеров к старению [13–15]. В то же время относительно небольшое количество работ посвящено коррозионным свойствам циркония, имплантированного титаном [7].

Проникновение и накопление водорода в изделия из этих металлов приводит к изменению их физико-химических и эксплуатационных свойств и, в конечном итоге, к водородному охрупчиванию и разрушению. Степень таких изменений зависит от состояния водорода в материале [2, 3]. Определение количества, распределения и состояния накопленного водорода при различных способах его проникновения необходимо для развития методов предотвращения водородного охрупчивания.

В [14] исследовали состояние водорода в двух сплавах TiZr по сравнению с чистым титаном.

Таблица 1. Параметры плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана

Ток дугового разряда, А	70
Давление в камере (Ar), Па	0.15
Потенциал смещения, В	1500
Частота следования импульсов, имп./с	10^5
Длительность импульса, мкс	5
Плотность тока, мА/см^2	5
Температура мишени (образца), °С	~400
Время обработки, мин	5–30
Глубина проникновения, нм	130

Считали, что в основном цирконий катализирует абсорбцию водорода в сплаве TiZr, но было обнаружено, что концентрация водорода на поверхности сплава в 1.9 раза выше, чем у титана, при этом цирконий усиливает образование гидридов в титановых сплавах при травлении в кислоте.

В [8] обнаружено, что имплантация титана уменьшает сечение захвата тепловых нейтронов и может оказать положительное влияние на коррозионную стойкость циркония [16], что важно учитывать при эксплуатации материалов в ядерных реакторах.

В настоящей работе представлены результаты изучения взаимодействия водорода с Ti, сплавом циркония Zr–1% Nb (Э110), а также с системой Ti/Zr–1% Nb, полученной путем плазменно-иммерсионной ионной имплантации Ti из плазмы вакуумного дугового разряда. Целью работы было экспериментальное исследование взаимодействия водорода с тонкопленочными системами (на примере Ti/Zr–1% Nb) и обоснование использования метода термостимулированного газовыделения для исследования тонких наноструктурированных рентгеноаморфных гидридных слоев, которые невозможно идентифицировать методом рентгенофазового анализа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала для исследований использовали сплав циркония Э110 (Zr–1% Nb). Прямоугольные образцы размером $10 \times 5 \times 2$ мм были вырезаны из листа сплава Э110 (холоднокатаного). Все образцы проходили предварительную шлифовку и полировку поверхности с использованием шлифовальных бумаг и алмазных паст. Средняя шероховатость образцов после шлифовки и полировки составляла $R_a = 0.060 \pm \pm 0.005$ мкм по данным контактной профилометрии и атомно-силовой микроскопии.

Для реализации метода плазменно-иммерсионной ионной имплантации применяли вакуумно-дуговой испаритель с титановым катодом. Вакуумный дуговой разряд обеспечивает формирование металлической плазмы с высокой степенью ионизации. В качестве материала катода использовали титан марки ВТ1-00 (99.95%). Для снижения микрокапельной фракции применяли плазменный фильтр. Для ускорения ионов к образцам прикладывали короткоимпульсный высокочастотный потенциал смещения. Плазменно-иммерсионную ионную имплантацию титана проводили в режимах, указанных в табл. 1. Такой режим имплантации был выбран на основе ранее проведенных исследований [1, 4–6]. Более подробное устройство и методика плазменно-иммерсионной ионной имплантации описаны в [6]. Одни из последних результатов, касающихся темы работы, приведены в [17].

Насыщение образцов водородом проводили двумя методами: электролитическим, где в качестве электролита брали 0.5 М водный раствор серной кислоты, насыщение осуществляли при плотности тока $j = 0.7 \text{ А/см}^2$; методом Сивертса из водородной атмосферы (при повышенном давлении и температуре образца) на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller, начальное рабочее давление в рабочей камере 1.5×10^5 Па, температура 600°С, время выдерживания от 2 ч.

Выход водорода определяли методом термостимулированного газовыделения (ранее назывался и более известен как метод термостимулированной десорбции) с линейной скоростью нагрева 1 град/с [2, 3]. Концентрация водорода в каждом образце измерена с помощью анализатора водорода RHEN 602. Анализ распределения химических элементов по глубине осуществляли методом спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда в аргоне на спектрометре GD-Profilier 2 (Hogiba) со средней скоростью распыления поверхности пучком аргона $v_{\text{ср}} \sim 35 \text{ нм/с}$ (по данным профилометрии и времени распыления). Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 Shimadzu. Угол падения рентгеновского излучения 5°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов до и после насыщения водородом (до концентрации ~140 мд) после плазменно-иммерсионной ионной имплантации. Насыщение проводили методом Сивертса в течение 2 ч с разными потенциалами смещения на образце. Видно, что после имплантации титана до наводороживания обнаружены фазы α -Zr, а после введения водоро-

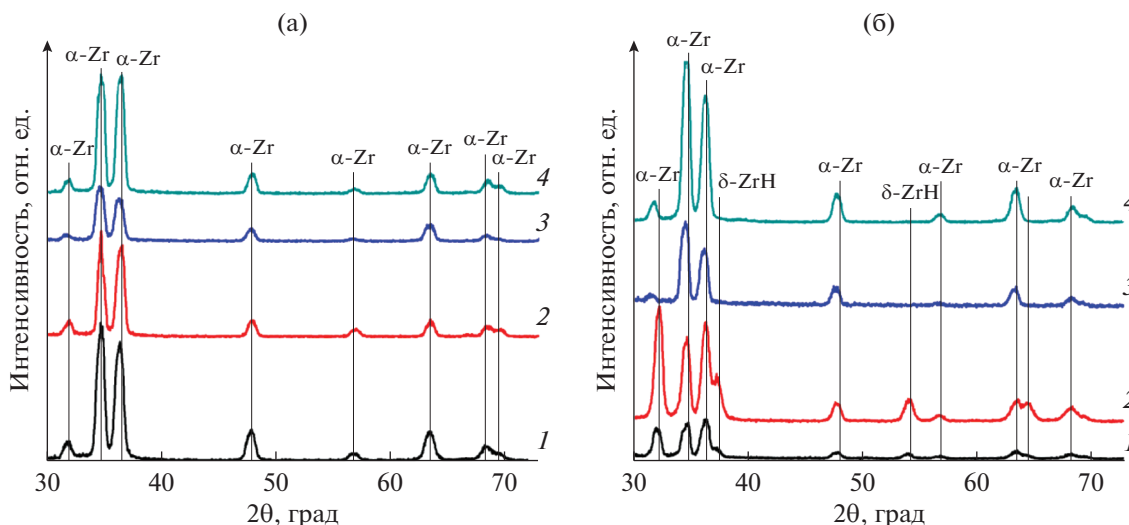


Рис. 1. Дифрактограммы до (а) и после (б) насыщения водородом методом Сиверта: 1 – исходного образца; 2–4 – после плазменно-иммерсионной ионной имплантации в течение 5 (2), 15 (3), 30 мин (4) при напряжении смещения на образце 1500 В.

да дополнительно образовывается фаза δ -Zr. Фаза Ti и TiH методом РФА не обнаружено ни при каких концентрациях водорода в образце. Причина этого, по-видимому, в том, что в результате имплантации титана в приповерхностной области формируется тонкий (~300 нм) наноструктурированный слой с преимущественным содержанием титана [6] (известно, что РФА не всегда возможен для исследования даже для крупных нанокристаллических объектов). Однако фазы TiH все-таки обнаруживаются методом термостимулированного газовыделения.

Глубинные профили распределения химических элементов, полученные методом спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда, представлены на рис. 2. Как видно из приведенных зависимостей, титан находится в приповерхностной области вплоть до глубины ~300 нм (по данным вторичной ионной масс-спектрометрии [17] верхний слой имплантированного образца состоит преимущественно из титана). При плазменно-иммерсионной ионной имплантации с напряжением смещения на образце 500 В (рис. 2б) распределение титана сильно размыто, и он наблюдается, начиная с $t = 0$, причем концентрация Ti выше, выше чем Zr (до глубин ~100–170 нм или времени распыления 3–5 мин при разных потенциалах смещения). Это дает основание говорить, что уже при энергии смещения 500 В за 15 мин имплантации формируется титансодержащее покрытие. По мере увеличения потенциала смещения распределение титана Ti выглядит все менее “растянутым” по глубине модифицированного слоя. При потенциалах смещения 1000 В и более

толщина этого слоя уменьшается из-за эффекта ионного самораспыления (ионы титана распыляют покрытие с преимущественным содержанием титана). Этот эффект подробно и более достоверно исследован методом вторичной ионной масс-спектрометрии [17].

В исходном образце водород преимущественно распределен неравномерно по образцу, в основном в приповерхностной области. На поверхности образцов присутствует кислород. Данное распределение может быть связано с формированием тонкой оксигидридной пленки (в условиях атмосферы, в том числе за время после извлечения образцов из имплантационной камеры до установки их в спектрометр высокочастотного тлеющего разряда). После имплантации титана водород преимущественно накапливается в слое, подвергнутом модификации титаном. При потенциале смещения 1000 В в течение 15 мин водород продолжает накапливаться в модифицированном слое. В случае же 1500 В и 15 мин водород не диффундирует за пределы модифицированного титаном слоя, и его выход из приповерхностных слоев образца значительно выше по сравнению с другими модифицированными образцами (сравним профиль Н на рис. 2г с рис. 2б, 2в). Это коррелирует с известным фактом, что титан обладает более высокими сорбционными свойствами по отношению к водороду, чем цирконий (например, [18, 19]). Таким образом, водород накапливается в модифицированном слое, что создает предпосылки формирования в нем гидридов.

На рис. 3 представлены спектры термостимулированного газовыделения из образцов титана и

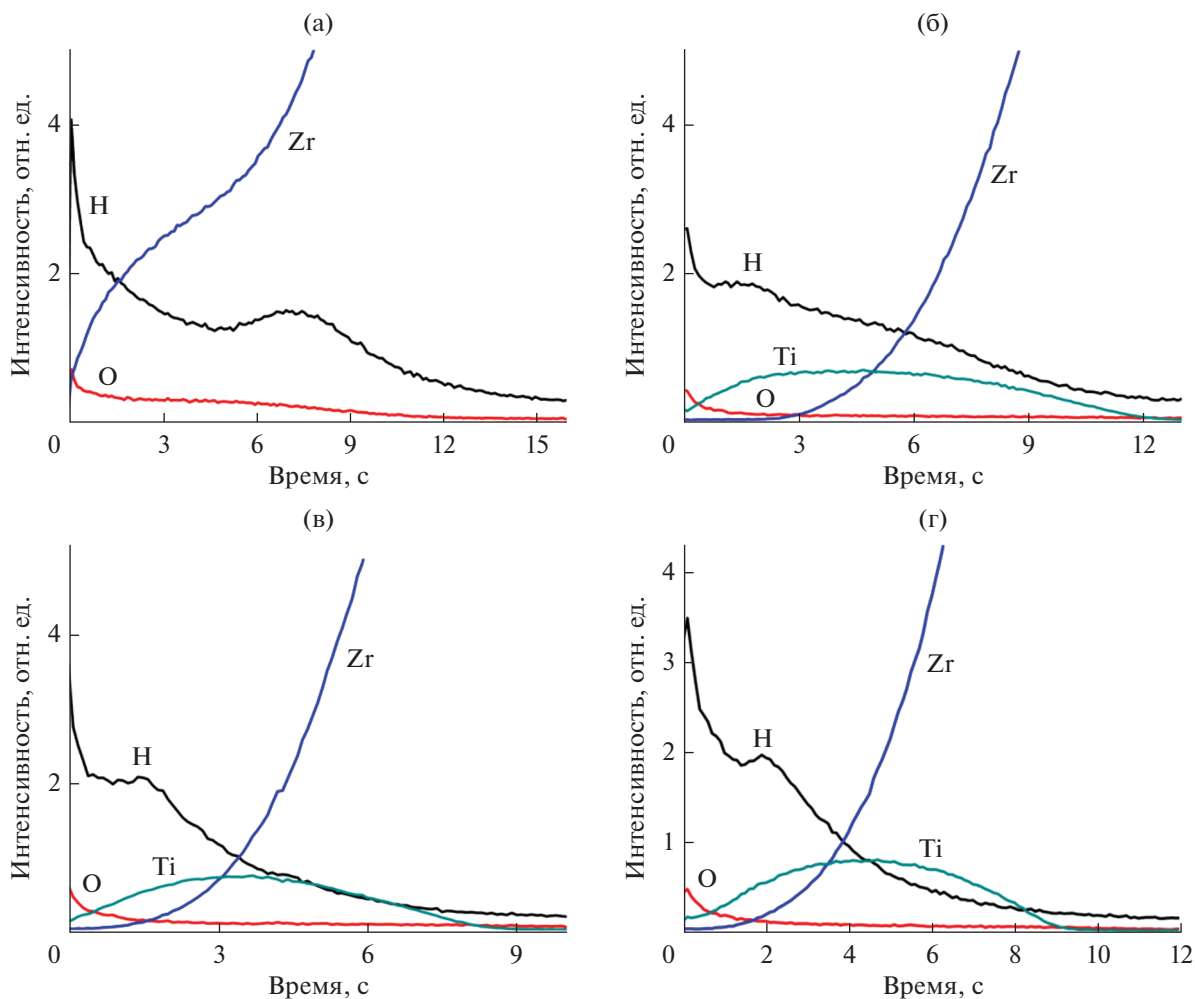


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине после насыщения водородом методом Сиверта исходного образца Zr–1% Nb (а) и после имплантации Ti в течение 15 мин при напряжении смещения: б – 500; в – 1000; г – 1500 В. Средняя скорость распыления $v_{cp} \sim 35$ нм/с.

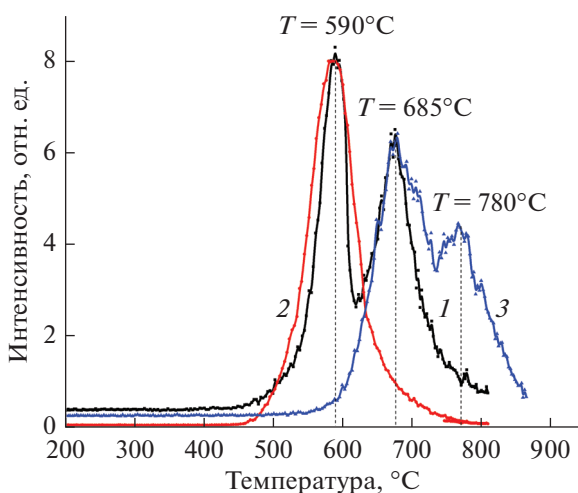


Рис. 3. Спектры термостимулированного выделения H_2 после электролитического наводороживания из: 1 – Zr и Ti; 2 – Ti; 3 – сплава циркония Zr–1% Nb.

сплава циркония после электролитического насыщения водородом до концентрации ~ 100 мд. Для получения спектра 1 на рис. 3 в ячейку для термостимулированного газовыделения одновременно помещали тонкие пластинки обоих металлов – Ti и Zr – одинаковых размеров ($0.5 \times 5 \times 20$ мм), а спектры 2 и 3 получены независимо (т.е. каждый образец помещали в отдельную ячейку). На рисунке наблюдается характерный пик титана при температуре 590°C , соответствующий диффузии несвязанного (растворенного) водорода в Ti [17, 18], но при этом отсутствует гидридный пик титана. Аналогичная картина наблюдается и для сплава циркония (Zr–1% Nb), где определяются два пика: 1) в области $T = 685^\circ\text{C}$ характерный для растворенного водорода в Zr, обусловленный диффузией; 2) в области $T = 780^\circ\text{C}$ для гидридной фазы циркония, связанный с разложением гидроксида циркония. Спектр 1 был полу-

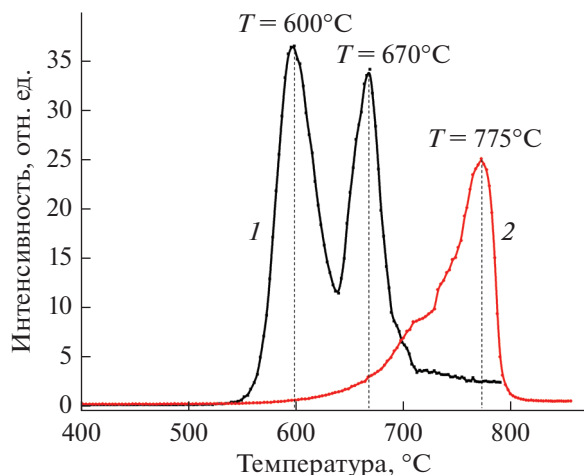


Рис. 4. Спектры термостимулированного выделения H_2 после насыщения водородом методом Сивертса из: 1 – Ti; 2 – сплава циркония Zr–1% Nb.

чен при одновременном нагреве титана и сплава циркония Э110, в результате чего проявляются два пика: при $T = 590^\circ\text{C}$ (несвязанного (растворенного) водорода в Ti) и при $T = 780^\circ\text{C}$ (несвязанного (растворенного) водорода в сплаве циркония Zr–1% Nb). Пик в области 780°C , характерный для гидроксида циркония, не наблюдается.

На рис. 4 представлены спектры термостимулированного выделения H_2 из образцов титана и сплава циркония после насыщения водородом до концентрации ~ 140 мд. Можно наблюдать, что для термостимулированного выделения H_2 из титана характерен пик при $T = 600^\circ\text{C}$, а гидридный пик титана наблюдается при $T = 670^\circ\text{C}$, в то время как в случае сплава циркония Zr–1% Nb наблюдается только гидридный пик в области $T = 775^\circ\text{C}$ и нет диффузионного при $T = 685^\circ\text{C}$ (рис. 3). Сравнивая рис. 3 и 4 и принимая во внимание результаты [18, 19], можно говорить, что пики термостимулированного выделения H_2 (растворенного и обусловленного разложением гидроксида) в области температур $590\text{--}720^\circ\text{C}$ связаны с титаном, а в области температур $750\text{--}920^\circ\text{C}$ – с цирконием Э110.

На рис. 5 показаны спектры термостимулированного газовой выделении H_2 из системы Ti/Zr–1% Nb после ее насыщения водородом методом Сивертса в одинаковых условиях, но при разных временах насыщения (2, 2.5 и 3 ч). Концентрацию водорода в образцах Ti/Zr–1%Nb определяли с помощью анализатора водорода. Вклад пиков растворенного водорода в спектры термостимулированного газовой выделении титана очень незначителен (особенно для образца, насыщенного до

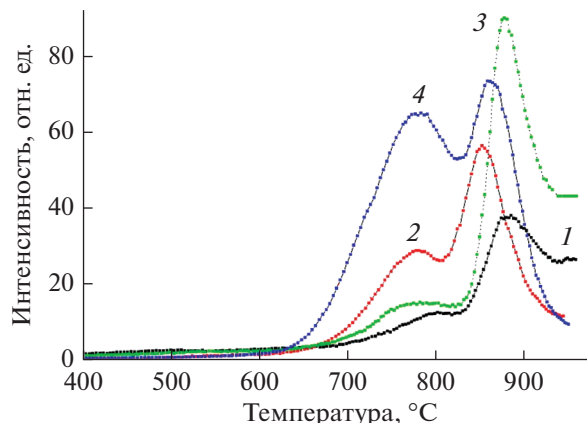


Рис. 5. Спектры термостимулированного выделения H_2 из образцов системы Ti/Zr–1% Nb, насыщенной водородом методом Сивертса: 1 – исходный; 2–4 – насыщенные водородом до концентрации 77.0 (2), 141.7 (3), 294.2 мд (4).

концентрации ~ 300 мд): их интенсивности на один–два порядка ниже пиков, обусловленных разложением гидридов (далее “гидридные” пики, которые показаны на рис. 5). Стоит обратить внимание на большую ширину пика в области $750\text{--}800^\circ\text{C}$, которая, по-видимому, свидетельствует о незначительном вкладе в “гидридный” пик титана водорода, растворенного в Zr. На рис. 5 видны две закономерности: при малой концентрации водорода (77.0 мд) максимум интенсивности H_2 , обусловленный разложением гидроксида циркония при термостимулированном газовой выделении, значительно (примерно в семь раз) выше, чем пик, обусловленный разложением гидроксида титана; при возрастающей концентрации водорода (до 141.7 и 294.2 мд) интенсивности пиков выравниваются. Эти закономерности можно объяснить, если принять во внимание разницу объемов поглощающих водород материалов (слой имплантированного титана (пленка титана) толщиной ~ 0.3 мкм наносили со всех сторон при имплантации на пластинку сплава циркония), разницу скоростей гидрирования и разложения гидридов Zr и Ti, уменьшение скорости проникновения водорода в объем сплава Zr–1% Nb при формировании пленки гидроксида титана в приповерхностном слое [16, 20, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований системы Ti/Zr–1% Nb, полученной плазменно-иммерсионной ионной имплантацией из вакуумного дугового разряда титана при потенциалах смещения на образце 500, 1000 и 1500 В и плотности

тока ионов титана ~ 5 мА/см², формируется модифицированный слой толщиной ~ 300 нм с преимущественным содержанием титана.

По результатам рентгенофазового анализа образцов полученной системы Ti/Zr–1% Nb не удалось зарегистрировать гидрид титана при насыщении их водородом вплоть до концентраций $C_H \sim 300$ мд, гидрид циркония регистрируется при $C_H \sim 70$ мд. Такая нечувствительность к титану и его гидриду объясняется малой толщиной и наноструктурированностью модифицированного слоя.

Методом термостимулированного газовыделения показано, что с увеличением концентрации водорода в системе Ti/Zr–1% Nb – более 140 мд (до 290 мд) – в температурном спектре наблюдается рост пика, характерного для разложения гидрида титана, по отношению к пику гидрида циркония. Таким образом, метод термостимулированного газовыделения можно использовать для исследования скрытых от РФА нанокристаллических слоев гидридов металлов.

Представленные результаты должны привлечь внимание исследователи, работающие над созданием покрытий, предохраняющих конструкционные и функциональные материалы от водородного охрупчивания и, как следствие, разрушения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансируется в рамках Государственной программы “Наука” (проект № 11.3683.2017/4.6). Исследование проведено в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сутыгина А.Н., Никитенков Н.Н., Кашкаров Е.Б. и др.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2017. № 4. С. 74.
2. *Tyurin Yu.I., Nikitenkov N.N., Zhang H. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2019. V. 44. P. 20223. <https://www.doi.org/10.1016/j.dib.2019.104850>
3. *Tyurin Yu.I., Nikitenkov N.N., Sypchenko V.S. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2021. V. 46. P. 19523. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.099>
4. *Zhang L., Nikitenkov N.N., Sutygina A.N. et al.* // Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. P. 705.
5. *Zhang L., Nikitenkov N.N., Sypchenko V.S. et al.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 5. P. 929. <https://www.doi.org/10.1134/S1027451020050122>
6. *Кашкаров Е.Б.* Формирование градиентных структур TiN/Ti/Zr–1Nb вакуумными ионно-плазменными методами для защиты от проникновения водорода: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Томск: ТПУ, 2018. 138 с.
7. *Taizhong H., Zhu W., Xuebin Y. et al.* // Intermetallics. 2004. V. 12. P. 91. <https://www.doi.org/10.1016/j.intermet.2003.08.005>
8. *Sharma A., Waddell J.N., Li K.C. et al.* // Saudi Dental J. 2020. V. 33. Iss. 7. P. 546. <https://www.doi.org/10.1016/j.sdentj.2020.08.009>
9. *Tsyganov I., Wieser E., Matz W. et al.* // Thin Solid Films. 2000. V. 376. P. 188. [https://www.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01187-1](https://www.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01187-1)
10. *Lee H., Lee S.M., Ada E.T. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. V. 157. P. 226. [https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00438-3](https://www.doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00438-3)
11. *Yousself A.A., Budzynski P., Filiks J. et al.* // Vacuum. 2003. V. 68. P. 131.
12. *Zhang D., Qinyong F.S., Haomin Zh. S et al.* // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 185. P. 264. <https://www.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.12.019>
13. *Brenscheidt F., Mandl S., Gunzel R.S.* // Surf. Coat. Technol. 1997. V. 97. P. 675. [https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972\(97\)00129-1](https://www.doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00129-1)
14. *Matthias J.F., Martin S.W., Petter L.S. et al.* // Mater. Sci. Engin. C. 2013. V. 33. P. 282. <https://www.doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.027>
15. *Zhang J., Zhang X., Zhou H. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 205. P. 343. [https://www.doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01129-7](https://www.doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01129-7)
16. *Peng D.Q., Bai X.D., Pan F. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 2196. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.03.230>
17. *Никитенков Н.Н., Сутыгина А.Н., Сыпченко В.С. и др.* К вопросу о кратерах на поверхности металлов после иммерсионной имплантации из плазмы вакуумного дугового разряда // Сб. тр. XXV Междунар. конф. Взаимодействие ионов с поверхностью “ВИП-2021”. 2021. Т. 3. С. 44.
18. *Tyurin Yu.I., Nikitenkov N.N., Sypchenko V.S. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2021. V. 46. P. 19523. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.099>
19. *Liu H., He P., Feng J.C. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2009. V. 34. P. 3018. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.095>
20. *Ma M., Liang L., Wang L. et al.* // Int. J. Hydrogen En. 2015. V. 40. P. 8926. <https://www.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.083>
21. *Zhou Y.-L., Zheng L.-R., Chu S.-Q. et al.* // Chin. Phys. C. 2014. V. 38. P. 038001.

Thermal Desorption of Hydrogen from Titanium, Zirconium Alloy Zr–1% Nb, and Thin Film System Ti/Zr–1% Nb

V. S. Sypchenko^{1, *}, N. N. Nikitenkov¹, Yu. I. Tyurin¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: sypchenko@tpu.ru

The results of studies of the hydrogen interaction with commercially pure titanium VT1-00, zirconium alloy Zr–1% Nb and from Ti/Zr–1% Nb system are presented. The Ti/Zr–1% Nb system has been obtained by plasma-immersion ion implantation of titanium from a vacuum arc discharge into a Zr–1% Nb zirconium alloy. The results of X-ray phase analysis of the Ti/Zr–1% Nb system and the depth distribution profiles of chemical elements measured by high-frequency glow discharge spectroscopy before and after titanium implantation into a zirconium alloy, as well as after saturation of samples of the obtained system with hydrogen, are presented. It is shown that at a titanium ion current density of 5 mA/cm² and bias potentials of 500, 1000, and 1500 V on the sample, a thin (~300 nm) nanostructured layer containing mainly titanium is formed in the implanted near-surface region of the sample. When the Ti/Zr–1% Nb system is saturated with hydrogen (by the Siverts method), titanium and zirconium hydrides are formed in this region. The possibility of detecting (by the method of thermally stimulated gas evolution) thin nano-structured layers of titanium hydrides, to which X-ray phase analysis method is not sensitive, has been proved. Data have been obtained on the process of hydride formation upon saturation of the Ti/Zr–1% Nb system with hydrogen at different concentrations in the range 70–300 ppm.

Keywords: hydrogen, titanium, zirconium, plasma-immersion ion implantation, thermally stimulated gas release, X-ray phase analysis, hydrides.