

06

Влияние водородной атмосферы на свойства пленки оксида алюминия на титане VT1-0

© В.С. Сыпченко, Ван Цайлунь, Н.Н. Никитенков, Ю.И. Тюрин, Т.И. Сигфуссон, Е.С. Киселева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

634034 Томск, Россия

e-mail: Kellymod53@mail.ru

(Поступило в Редакцию 22 января 2018 г.)

Работа посвящена взаимодействию пленки оксида алюминия, нанесенной на технически чистый титан марки VT1-0 методом магнетронного реактивного напыления, с водородсодержащей атмосферой. Время выдержки данной системы в водородсодержащей атмосфере составляло 1–4 h при прочих неизменных параметрах. Получены данные по распределению водорода по глубине (толщине пленки) и его содержанию в тонкопленочной системе, выявлено влияние времени выдержки в водородной атмосфере на адгезию коэффициент трения пленки, определена поверхностная электропроводность и распределение водорода в пленке оксида алюминия.

DOI: 10.21883/JTF.2019.04.47312.36-18

Введение

Новые технологии в области металлургии не могут обеспечить полную защиту от проникновения водорода вглубь материала. Поэтому для целей защиты конструкционных и функциональных материалов от водородного охрупчивания остается актуальной разработка технологий создания тонкопленочных покрытий [1–8]. Свойства пленки оксида алюминия (Al_2O_3) были исследованы на сталях и цирконии. Большинство проведенных исследований на пленках Al_2O_3 были выполнены в водородной среде при давлениях < 100 кПа и установлено, что окисные пленки (слои) являются эффективным барьером от проникновения водорода [1–8].

В работах [1–5] измеряли проникновение водорода через пленку Al_2O_3 на аустенитной нержавеющей (AISI 316L) и мартенситной сталях (DIN 1.4914) и показали, что водородная проницаемость через пленку Al_2O_3 , оказалась в 10^2 – 10^3 раз меньше, чем у непокрытых образцов, и при толщинах покрытия 18–44 μm толщина не влияет на проницаемость водорода и защитные свойства пленки Al_2O_3 . В [6] изучали многослойные покрытия Al_2O_3 , нанесенные вакуумно-плазменным распылением на мартенситную сталь (DIN 1.4914), которые показали высокую стойкость к проникновению дейтерия. G.T. Mugaу и др. [7] измерили предел прочности осажденных покрытий Al_2O_3 , SiO_2 и Si_3N_4 на мартенситную сталь с последующим наводороживанием ($P = 13.8$ МПа, $T = 200^\circ C$ в течение 24 h); в работе не указано содержание водорода в покрытиях образца, но авторы указывают, что влияние водорода на поверхность покрытия Al_2O_3 не оказывает никакого воздействия и не приводит к деформации пленки. В работе J. Yamabe [8] представлены двуслойные ($Al_2O_3/Fe-Al$) и трехслойные ($Al_2O_3/Al_2O_3/FeAl$) покрытия (толщина слоя ~ 300 nm), 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 $270^\circ C$ в течение 200 h. В результате оба покрытия показали высокую стойкость к водороду при 10 МПа. Тем не менее стойкость двуслойных покрытий явно уменьшается с увеличением давления в отличие от трехслойных, которые показали превосходные защитные свойства от водорода в широком диапазоне давлений 10–100 МПа.

Целью настоящей работы является изучение влияния водорода на тонкопленочную систему оксида алюминия на титане, а именно распределение водорода, адгезионные и сорбционные свойства пленки, изменение коэффициента трения.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выступали образцы титана марки VT1-0 с пленкой Al_2O_3 (Al_2O_3/Ti). Образцы титана размером $20 \times 20 \times 1$ mm изготавливались методом электроискровой резки. Поверхность образцов до насыщения водородом механически шлифовали и полировали.

Нанесение пленки производилось методом магнетронного реактивного распыления. Технология нанесения покрытий была следующей: образцы из титана помещались на подвижный столик, и камера откачивалась до вакуума $P = 4 \cdot 10^{-3}$ Pa с последующей ионной очисткой (Ar) при следующих параметрах пучка: $U = 2.5$ kV, $I = 0.2$ A. Когда мишень очищалась от ненужной оксидной пленки, в камеру добавлялся кислород, и магнетронная система переводилась в рабочий режим: $P = 2 \cdot 10^{-1}$ Pa, $U = 0.8$ kV, $I = 10$ mA. После стабилизации параметров разряда производилось магнетронное напыление пленки оксида алюминия. Толщина покрытий ~ 400 nm.

Выдерживание в водородной атмосфере титана BT1-0 и системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ осуществлялось на установке „Gas Reaction Controller“ со следующими параметрами: давление водорода в камере $P = 2 \cdot 10^6$ Pa (2 atm), температура $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 1, 2, 3 и 4 h.

Содержание водорода в исследуемых образцах определялось как во время выдерживания в водородной атмосфере по изменению давления в рабочей камере, так и на анализаторе водорода RHEN-602 и методом термостимулированного газовойделения (ТСГВ).

Распределение химических элементов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ исследовалось на спектрометре тлеющего разряда GD-PROFILER 2, адгезионная прочность покрытий исследовалась на Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000. Режимы испытания на адгезионную прочность были следующие: нагрузка $F = 20$ N, скорость нагрузки $v = 19.99$ N/min, длина царапины $L = 10$ mm.

Коэффициент трения системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ определялся на высокотемпературном трибометре. Режимы испытания были следующие: радиус шарика $d = 2.98$ mm, линейная скорость 3 cm/s, нормальная нагрузка $N = 1$ N, температура $T = 23^\circ\text{C}$ (комнатная).

Измерения поверхностной электропроводности осуществлялись методом „накладных электродов“ (изготовлены из меди). Величина напряжения менялась в диапазоне 0.01–0.09 V, нижний предел выбран из возможности генератора, верхний предел — с целью того, чтобы не допустить пробоя пленки из-за высокой напряженности электрического поля. По полученным вольт-амперным характеристикам (ВАХ) поверхностную электропроводность рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{I}{U} \frac{L}{d}, \quad (1)$$

где σ — поверхностная электропроводность (в сименсах), U — значение приложенного напряжения, I — измеренная сила тока, d — расстояние между электродами ($d = 2$ mm), L — размер электрода ($L = 7$ mm).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены значения массового содержания водорода в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ в зависимости от времени выдержки в водородной атмосфере. С увеличением времени выдержки от 1 до 3 h содержание водорода в образцах возрастает незначительно (за исключением данных, полученных с „Gas Reaction Controller“), а после 4 h наблюдается резкое увеличение содержания водорода. Такое различие может быть связано с тем, что с увеличением времени выдержки в водородной атмосфере пленка модифицируется под действием водорода, и водород проникает через пленку. В работе [9] было показано, что после насыщения в водородной среде пленок оксида алюминия пленка растрескивается, но при этом ее защитные свойства по проникновению водорода сохраняются.

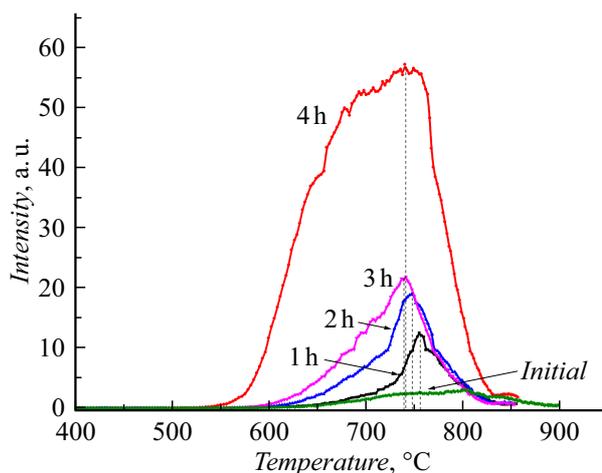


Рис. 1. Термодесорбционные спектры выхода водорода в зависимости от времени выдержки в водородной атмосфере (1–4 h).

На рис. 1 представлены зависимости интенсивностей выделения H_2 из системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, выдержанной в водородной атмосфере в течение 1, 2, 3 и 4 h. Скорость нагрева составляла 1°C/s . На основании спектров термостимулированного выхода водорода в программе OriginLab рассчитаны данные интегрального выхода газа (табл. 1).

Из зависимости на рис. 1 можно видеть, что при увеличении времени выдержки в водородной атмосфере возрастает концентрация водорода в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$. Стоит обратить внимание, что при увеличении времени выдержки наблюдается смещение температурного пика в область более низких температур (табл. 2). Такое смещение обусловлено разными (уменьшением) энергиями активации десорбции. Наличие двух температурных пиков на образцах после 4 h выдержки в водородной атмосфере связано с образованием гидридов титана и их разложения при термическом нагреве.

На рис. 2 представлены результаты распределения химических элементов пленки и подложки по глубине, полученные на спектрометре тлеющего разряда GD-PROFILER2. Видно, что в исходной пленке (рис. 2, a) содержится водород, что не противоречит данным, представленным в табл. 1. Наличие водорода в пленке связано с его проникновением в процессе нанесения и формирования пленки. Сравнивая содержания H_2 на рис. 2, a–e, можно видеть, что по мере увеличения времени выдержки (от 1 до 4 h) в водородной атмосфере концентрация водорода возрастает. Низкое содержание кислорода в пленке связано с низкой чувствительностью прибора по кислороду и азоту.

На рис. 3 представлены результаты трибологических испытаний для покрытий Al_2O_3 на подложке титана. Из представленной зависимости видно, что наименьшим коэффициентом трения (~ 0.1) обладают образцы после 1 h выдержки в водородной атмосфере, и с

Таблица 1. Массовое содержание водорода в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$

Время выдержки в водородной атмосфере, h	Исходный	1	2	3	4
Содержание водорода, wt.%		0.032	0.113	0.610	0.750
Массовое содержание водорода по анализатору водорода RHEN-602, ppm	85.5	140.3	212.8	344.3	1030.8
Интегральный выход водорода по данным ТСГВ, а.е.	468	821	1524	2007	8807

Таблица 2. Энергия активации десорбции

Время выдержки в водородной атмосфере, h	Исходный	1	2	3	4	
Температурный пик $^{\circ}\text{C}$	805	757	748	743	695	743
Энергиями активации десорбции, eV	4.58	4.38	4.34	4.31	4.12	4.32

Таблица 3. Адгезионной прочности пленки оксида алюминия на титане

Время выдержки в водородной атмосфере, h	0	1	2	3	4
Адгезионная прочность, N	1.2 ± 0.3	4.9 ± 0.1	5.5 ± 0.4	7.8 ± 0.7	3.1 ± 0.7

Таблица 4. Значения тока и напряжения с пленки Al_2O_3

Напряжение, V	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
Ток (исходный), $\text{A} \cdot 10^{-8}$	1.3	2.23	3.14	4.05	4.9	5.85	6.74	7.66	8.56
Ток (1 h), $\text{A} \cdot 10^{-8}$	1.37	2.28	3.18	4.09	4.99	5.89	6.77	7.62	8.59
Ток (2 h), $\text{A} \cdot 10^{-8}$	1.47	2.37	3.26	4.16	5.06	5.96	6.85	7.46	8.66
Ток (3 h), $\text{A} \cdot 10^{-8}$	1.53	2.43	3.32	4.23	5.12	6.02	6.9	7.8	8.7
Ток (4 h), $\text{A} \cdot 10^{-8}$	1.6	2.5	3.4	4.3	5.2	6.1	7	7.9	8.8

увеличением времени выдержки он возрастает вплоть до 3 h. После 3 и 4 h выдержки в водородной среде наблюдаются равные коэффициенты трения (~ 0.16), что свидетельствует о накоплении водорода в пленке.

Изменение свойств пленки связано с диффузией атомарного водорода через нее. Свободные атомы водорода адсорбируются на поверхности пленки и диффундируют в ее приповерхностные слои, это приводит к модификации покрытия. На этом этапе наблюдается усиление водородного диспергирования, причем на поверхности не наблюдаются видимые повреждения. При увеличении времени выдержки водород через эти модифицированные слои легко проникает к участкам поверхности подложки, при этом скорость его диффузии возрастает. На этом этапе наступает стадия разрушения пленки — мгновенное разрушение поверхностного слоя пленки. Водород проникает вглубь пленки, в микропустоты, где он соединяется в молекулы. Пустоты „закрываются“, и это приводит к повышению давления молекулярного водорода на стенки микротрещин, происходит мгновенное разрушение пленки, по всем ранее возникшим микротрещинам, и увеличение коэффициента трения.

В табл. 3 представлена адгезионная прочность пленки оксида алюминия на титане ВТ1-0. Из представленных данных следует, что после 4 h выдержки в водородной атмосфере пленка начинает отслаиваться (падает адгезионная прочность), это может быть связано с накоплением водорода на границе раздела пленка–подложка и, возможно, образованием гидридов в титане [9]. В случае исходной пленки и после выдержки в течение 1–3 h сила сцепления пленки с подложкой возрастает, очевидно, за счет образования водородных связей пленка–подложка.

В табл. 4 представлены данные тока и напряжения, на основании которых рассчитывалась поверхностная электропроводимость пленки Al_2O_3 на титане ВТ1-0 по формуле (1) после разных времен выдержки в водородной атмосфере. Полученные зависимости представлены на рис. 3, б; из них видно, что в зависимости от времени выдержки в водородной атмосфере поверхностная электропроводимость пленки растет. Стоит отметить, что данный метод дает качественную зависимость, так как при расчете не учитываются геометрические размеры пластинок и краевые эффекты, возникающие на пластинках–электродах.

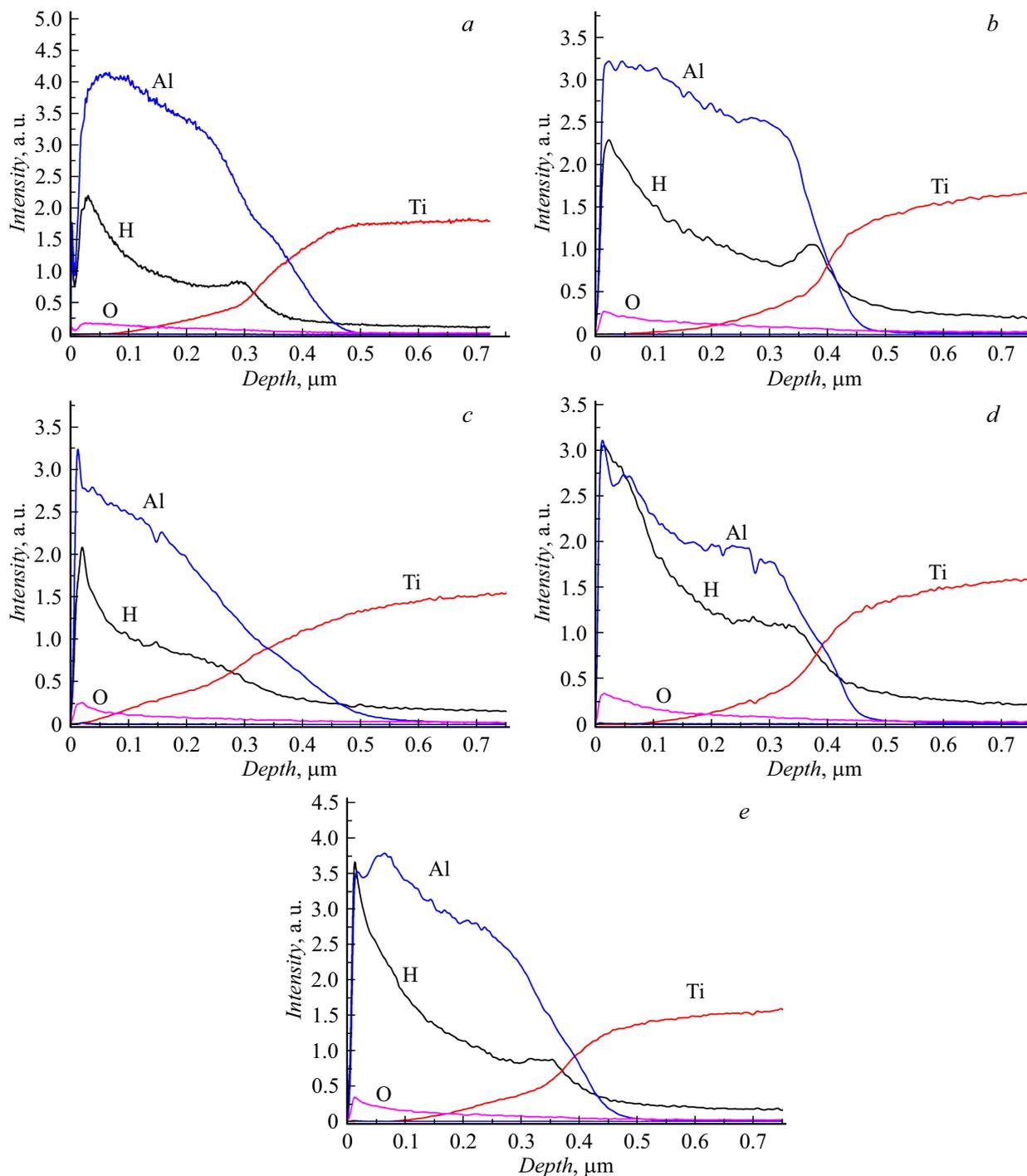


Рис. 2. Распределение химических элементов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ в исходном состоянии (*a*) и в зависимости от времени выдержки в водородной атмосфере: 1 (*b*), 2 (*c*), 3 (*d*), 4 h (*e*).

Из рис. 3, *b* можно видеть, что адсорбция атомов водорода на поверхности пленки Al_2O_3 сопровождается увеличением ее электропроводности, и с увеличением времени выдержки поверхностная электропроводность пленки Al_2O_3 растет. Такое изменение электропроводности пленки Al_2O_3 может быть объяснено на основе зонной структуры. Тонкие оксидные пленки могут обладать сплошной односторонней проводимостью, в случае

же если пленка толстая ($0.5\ \mu\text{m}$ и более), то говорить об однородной проводимости нельзя. Так, объемные и пористые оксидные пленки за счет тонкого сплошного оксидного слоя, который всегда имеется на дне пор, очень слабо проявляют вентиляльные свойства.

$\text{Al}_2\text{O}_{3+m}$ является дырочным полупроводником *p*-типа, а с недостающим электроном $\text{Al}_{2+n}\text{O}_3$ — *n*-типа. Таким образом, в процессе образования пленки оксида алю-

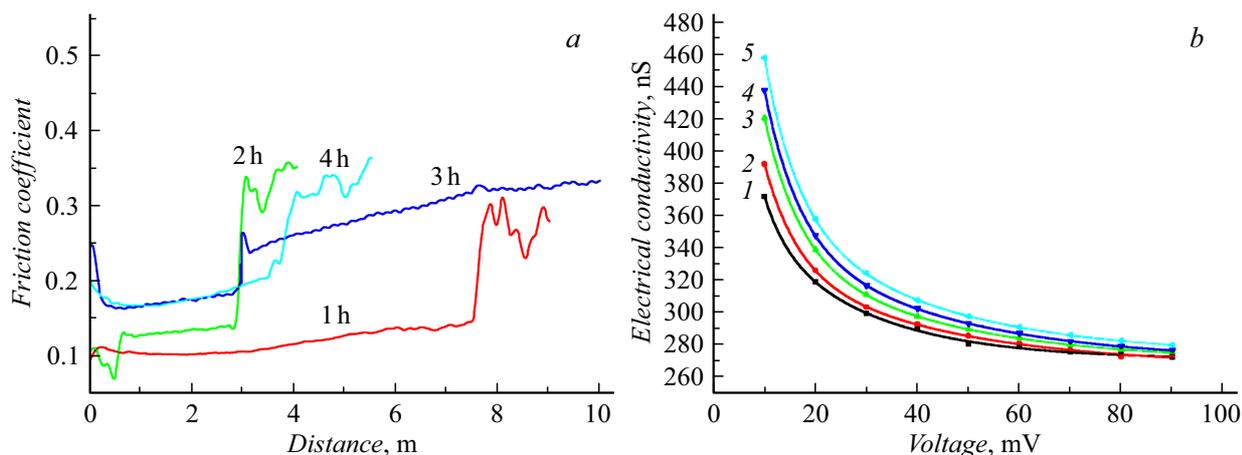


Рис. 3. *a* — зависимость коэффициента трения пленки оксида алюминия на титане от времени выдержки в водородной атмосфере; *b* — график зависимости поверхностной электропроводности пленки Al_2O_3 на титане после разных времен насыщения водородом: 1 — исходный, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 4 h.

миния создается переход p – n -типа с промежуточным слоем диэлектрика. Известно, что при длительном пропускании электрического тока через оксидную пленку ионы перераспределяются, что приводит к частичному разрушению p – n -перехода. Пленка $\text{Al}_2\text{O}_{3+m}$ превращается в электронный полупроводник, который содержит избыток или дефицит ионов алюминия, что также зависит от условий. Аналогичное разрушение p – n -перехода наблюдается при нагревании оксидной пленки, в этом случае наблюдается обратная зависимость, т.е. концентрация ионов кислорода уменьшается, что приводит к увеличению избыточного количества ионов алюминия. В случае же взаимодействия водорода с оксидной пленкой, связывающего кислород, — приводит к превращению окиси алюминия в электронный полупроводник.

Часто при нанесении пленок образуются дефектные места, которые обладают высокой проводимостью. Причиной появления дефектов может служить неоднородная поверхность оксида (поры), что также влияет на электропроводность в пленках.

Заключение

Проведенный комплекс исследований позволяет выделить следующие основные результаты:

1. Пленка на основе оксида алюминия препятствует проникновению водорода в титан с увеличением времени выдержки системы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ в водородной атмосфере от 1 до 3 h, а после 4 h наблюдается резкое увеличение содержания водорода, что свидетельствует о модификации пленки.

2. С увеличение времени выдержки в водородной атмосфере коэффициент трения пленки Al_2O_3 возрастает.

3. С увеличением времени выдержки в водородной атмосфере от 1 до 3 h адгезионные свойства пленки возрастают, а после 4 h падают, что связано с

увеличением количества водорода на границе раздела пленка–подложка.

4. С увеличение времени выдержки в водородной атмосфере поверхностная электропроводность пленки повышается; это различие объясняется тем, что при пропускании тока через оксидную пленку ионы в пленке перераспределяются, и частично разрушается p – n -переход.

Список литературы

- [1] Roberts R.M., Elleman T.S., Ralmour I.H., Verghese K. // J. Am. Ceram. Soc. 1979. Vol. 62. P. 495–499.
- [2] Forcey K.S., Ross D.K., Wu C.H. // J. Nucl. Mater. 1991. Vol. 182. P. 36–51.
- [3] Perujo A., Forcey K.S., Sample T. // J. Nucl. Mater. 1993. Vol. 207. P. 86–91.
- [4] Song R.H., Pyun S. // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137. P. 1051–1056.
- [5] Song R.G. // Surf. Coat. Technol. 2003. Vol. 168. P. 191–194.
- [6] Perujo A., Serra E., Kolbe H., Sample T. // J. Nucl. Mater. 1996. Vol. 233–237. P. 1102–1106.
- [7] Murray G.T., Bouffard J.P., Briggs D. // Metall. Trans. A. 1987. Vol. 18. P. 162–164.
- [8] Yamabe J., Matsumoto T., Matsuoka S., Murakami Ya. // Int. J. Fract. 2012. Vol. 177. P. 141–162.
- [9] Nikitenkov N.N., Vilkhivskaya O.V., Nikitenkov A.N., Tyurin Yu.I., Sypchenko V.S., Shulepov I.A. // Thin Solid Films. 2015. Vol. 591. P. 169–173.