



Чжан Ле

**ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЁНОЧНОЙ
СИСТЕМЫ $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ
ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА $\text{Zr-1\%Nb}$ ПЛАЗМОЙ ВАКУУМНОГО
ДУГОВОГО РАЗРЯДА**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2020

Работа выполнена в отделении экспериментальной физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:

Никитенков Николай Николаевич

Доктор физико-математических наук, с.н.с.

**Официальные
оппоненты:**

Борисов Анатолий Михайлович

доктор физико-математических наук, профессор.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ), профессор кафедры технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов.

Бачурин Владимир Иванович

доктор физико-математических наук, доцент.

Ярославский Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения РАН РФ «Физико-технологический институт», старший научный сотрудник лаборатории диагностики микро- и наноструктур.

Защита состоится «3» марта 2021 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета ДС. ТПУ. 03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте <http://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан «__» ____ 2020 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета ДС. ТПУ. 03



Гынгазов С. А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Работа посвящена одной из самых актуальных проблем материаловедения, а именно, защите функциональных и конструкционных материалов от водородного охрупчивания и коррозии. Циркониевый сплав Zr-1%Nb (Э110) в настоящее время является важным функциональным и конструкционным материалом для многих отраслей науки и техники по причине его прочностных свойств, хорошей пластичности, уникальной биосовместимости и других свойств. Особенно широко циркониевые сплавы (Grade R60700, Grade R60702, Grade R60704, и другие [1]) по химическому составу близкие к Э110, используются в химической промышленности (в конструкциях химических реакторов, в виде бесшовных и сварных труб и фитингов, в насосах и трубозапорной арматуре; используются поковки, отливки, листы, плиты и так далее, работающие в условиях воздействия агрессивных сред).

В настоящей работе создавались и исследовались покрытия из нитрида TiN_x . Покрытия из нитрида титана уже широко известны и хорошо зарекомендовали себя во многих отраслях благодаря своей износостойкости, твердости и химической стабильности. В меньшей степени известно, что эти покрытия имеют низкую водородную проницаемость и являются перспективным для защиты конструкционные и функциональные материалы от водородного охрупчивания и коррозии. Известно, что различие в коэффициентах термического расширения (КТР) подложки и покрытия может обуславливать ухудшение стойкости к образованию трещин и ухудшению адгезии покрытия. Для улучшения адгезии покрытия TiN применяются разнообразные методики, например, формирование переходных слоев. Формирование переходного слоя, например, из титана, может создать условия для самозалечивания покрытия TiN при механическом повреждении или появлении трещин на поверхности сплава.

В представляемой работе для формирования защитных структур на поверхности циркониевого сплава предлагается последовательное, непрерывное, в одном эксперименте применение 2-х методов: плазменной иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) титана и осаждение TiN_x из титановой плазмы вакуумно-дугового разряда (ВДР).

Обозначенные материалы и методы уже нашли практическое применение, тем не менее, на данный момент остаются слабо изученными или не изученными физические механизмы, которые приводят в ряде случаев к хорошим результатам на практике (снижение уровня наводороживания, улучшение физических и механических свойств и другие). Очевидно, что количество таких результатов существенно увеличится, если будут полностью изучены механизмы взаимодействия водорода с разрабатываемыми покрытиями и с модифицированной поверхностью сплава из циркония, что даст возможность прогнозировать их защитные и эксплуатационные свойства.

Таким образом, представленная диссертационная работа направлена на исследование механизмов формирования тонкоплёночных систем $TiN_x/Ti/Zr$ -

1%Nb при комплексном ионно-плазменном модифицировании их поверхности, а также на изучение механизмов взаимодействия водорода с этой системой.

Степень разработанности темы исследований.

На сегодняшний день в научной периодике можно найти большое количество работы по исследованию взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами (и другими конструкционными и функциональными материалами), разрабатывается много способов их защиты от коррозии и водородного охрупчивания. В опубликованных работах изучен процесс гидрирования циркониевых сплавов в зависимости от методов и параметров насыщения водородом, и также, изучено влияние различных легирующих элементов на коррозию и водородное охрупчивание. Однако, существует мало исследований растворимости, диффузии и проницаемости водорода в металлах и сплавах. Кроме того, не решался вопрос о взаимодействии водорода с циркониевыми сплавами и тонкопленочными системами при пониженной температуре.

Практически не исследованы процессы формирования покрытий при ПИИИ и вакуумно-дуговом осаждении (ВДО) из металлической плазмы ВДР.

Причина этого, прежде всего, в неисследованности массового состав плазмы ВДР из-за больших экспериментальных трудностей для проведения таких исследований. Поэтому вопрос о механизмах формирования покрытий решается в настоящее время на уровне гипотез (подробнее см. главу 3 диссертации).

Цель диссертационной работы: Изучение закономерностей формирования тонкопленочной системы $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$, полученной методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации Ti_n^+ и осаждения TiN из плазмы вакуумного дугового разряда титана и закономерностей влияния окружающей среды на эксплуатационные свойства этой системы.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решались следующие задачи:

1. Определить влияние технологических факторов нанесения составного покрытия методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана и вакуумно-дугового осаждения TiN на кристаллический, фазовый и элементный состав, морфологию поверхности и сорбционные свойства водорода полученными покрытиями.
2. Исследовать закономерности формирования кратеров на поверхности сплава $Zr-1\%Nb$ при плазменно-иммерсионной имплантации титана из плазмы вакуумного дугового разряда, дать их физическую интерпретацию.
3. Установить влияние агрессивных факторов окружающей среды (пониженных температур и солёности) на адгезионные свойства полученных тонкопленочных покрытий. Для этого:
 - а) разработать процедуру моделирования воздействия указанных факторов в лабораторных условиях;

- б) в качестве образца окружающей среды использовать условия максимально приближенные к условиям арктического побережья и буровых платформ, работающих в арктическом море;
 - в) проделать эксперименты по насыщению водородом материалов покрытий при электролизе соленой воды при температуре 0– –4 °С и солёности 32 ‰ (условия замерзающего моря);
 - г) испытать адгезионные свойства насыщенной и не насыщенной водородом системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ при температуре –20 °С и той же солёности (условия обледенения),
4. Разработать послойную схему системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$, наглядно объясняющую процессы и результат её насыщения водородом до высоких концентраций.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Выявлены режимы плазменно иммерсионной ионной имплантации титана (ток в разряде $I = 70\text{А}$; давление $P = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Па; состав атмосферы – процентная концентрация $\text{Ar}=100\%$, смещение на образце $U = 1000\text{ В}$; время имплантации $t=15\text{ мин.}$) и нанесения покрытия TiN (ток в разряде $I=70\text{А}$; давление $P = 3 \cdot 10^{-2}$ Па; смещение $U = 200\text{В}$; процентная концентрация $\text{Ar}=20\%$; процентная концентрация $\text{N}_2 = 80\%$; $t=30\text{ мин.}$), при которых скорость сорбции водорода системой $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ уменьшается от 120×10^{-4} до $1,16 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ Н}_2/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ (более, чем на 2 порядка).
2. Установлено, что при насыщении водородом методом Сиверста материалов с модифицирующим покрытием (концентрация водорода в образце – 110 ppm, режим насыщения: $P = 2 \text{ атм}$, $T = 600 \text{ °С}$, $t = 60 \text{ мин}$) в переходном слое системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ «пленка TiN – подслой Ti – подложка $\text{Zr-1\%Nb}$ » образуется блокирующий слой гидридов титана и циркония, препятствующий проникновению водорода в подложку.
3. Разработана процедура и установка для моделирования воздействия агрессивных факторов (пониженных температур и солёности) окружающей среды. Проведены эксперименты по насыщению водородом материалов покрытия $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ и испытания адгезии покрытий в указанных ниже (пп. 4,5) условиях.
4. Обнаружено, что электролитическое насыщение титана (основной элемент покрытий в системе $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$) на основе электролита –раствора морской соли в дистиллированной воде 32 ‰ (промилле) при пониженной температуре (0 – –4 °С) (условия, близкие к условиям замерзающего моря) приводит к такой модификации приповерхностного слоя, когда весь поглощаемый водород оказывается связанным в химических соединениях (в спектрах термо-выделения не наблюдается свободный водород).
5. Выявлено, что адгезия покрытия в системе $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$, полученного методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации и вакуумного дугового осаждения на сплаве $\text{Zr-1\%Nb}$, выдержанного 24 часа при температуре –20 °С и солёности окружающей среды 32 ‰ (условия близкие к условиям обледенения оборудования морских буровых платформ)

возрастает (критическая нагрузка увеличивается от 1.7 Н до 8.7 Н), если система предварительно не насыщалась водородом.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты, представленные в работе, вносят вклад в развитие физики поверхности и тонких пленок, понимание процессов формирования тонкопленочных систем и их взаимодействия с водородом. Результаты имеют фундаментальный характер и будут полезны разработчикам защитных покрытий для конструкционных и функциональных материалов, эксплуатируемых в условиях воздействия агрессивных сред

Методология и методы исследования. Использовалась методология, заключающаяся в применении большого количества взаимодополняющих методов. В качестве объекта исследования выступает технология создания тонкопленочной системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$. Создание системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ осуществлено методом ПИИИ титана (формирование подслоя) и нанесения на подслой титана, слоя покрытия нитрида титана методом ВДО и из плазмы ВДР. Всё это осуществлялось непрерывно в одном эксперименте с использованием установки «Радуга-Спектр» отделения экспериментальной физики, инженерной школы ядерных технологий НИ ТПУ.

В данной работе использовались следующие методы исследования физико-химических свойств: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгено фазовый анализ (РФА), атомно-силовая микроскопия (АСМ), оптическая спектроскопия плазмы тлеющего разряда (ОСПТР), вторично ионная масс-спектрометрия (ВИМС), метод термостимулированного газовыделения (ТСГВ), а также исследование адгезии покрытия TiN методом скрэч-тестирования. Насыщение образцов водородом проводилось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller (метод Сиверста) и электролитическим способом. Концентрацию водорода в образцах измеряли анализатором водорода RHEN602.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования кратеров на поверхности сплава $\text{Zr-1\%Nb}$ в зависимости от времени облучения и величины смещения на образце при плазменно-иммерсионной имплантации титана из плазмы вакуумного дугового разряда и их физическая интерпретация.
2. Результаты исследования послойного распределения водорода в системе $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ при её насыщения водородом до высоких концентраций.
3. Результаты испытания адгезии покрытий TiN_x системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ в условиях пониженных температур и солёности окружающей среды, имитирующих (моделирующих) агрессивные условия Арктики.

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечиваются правильностью постановки решаемых задач и их физической и практической обоснованностью, использованием комплекса современных методов исследования, большим количеством экспериментальных данных, полученных взаимодополняющими методами, их статистической обработкой, сопоставлением закономерностей с результатами, полученными другими исследователями.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на ведущих международных и российских конференциях: XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2017; XXIII Международная конференция Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП – 2017», Москва, Россия, 2017; 3rd International Conference on Materials Science and Nanotechnology (ICMSNT 2018), Чэнду, Китай, 2018; 6th International Congress "Energy Fluxes and Radiation Effects" (EFRE-2018), Томск, Россия, 2018; XLIX Международная Тулиновская Конференция по Физике Взаимодействия Заряженных Частиц с Кристаллами, Москва, Россия, 2019; XXIV Международная конференция Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2019», Москва, Россия, 2019.

Публикации. По результатам исследования опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах: 4 статьи в журналах из перечня ВАК (рецензируемых в SCOPUS), 2 статьи в журналах из базы данных SCOPUS и Web of Science.

Работа выполнена в рамках финансирования по Государственной программе “Наука”, исследовательский проект 11.3683.2017/4.6.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем диссертации составляет 123 страниц, включая 39 рисунков, 17 таблиц, 137 библиографических источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении установлена актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассматриваются основные вопросы, связанные с коррозией и водородным охрупчиванием циркониевых сплавов. Особое внимание уделено механизму взаимодействия водорода с цирконием, а также роли водорода в процессе коррозии циркониевых сплавов. Анализируются основные методы и результаты, полученные исследователями в области разработки покрытий для защиты сплавов циркония от коррозии и проникновения водорода. Литературный анализ показывает, что вакуумная ионно-плазменная технология и покрытия, предлагаемые в этой работе, должны защищать циркониевые сплавы, а комплексный метод, основанный на формировании имплантированного подслоя, является новым.

Во второй главе описывается экспериментальное оборудование для ПИИИ и ВДО (устройство установки «Радуга-спектр» Отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета), методы и возможные режимы ионной и имплантации осаждения покрытий, а также использованные в работе экспериментальные методы исследования модифицированных слоев и покрытий.

В третьей главе представлены результаты исследований влияния ПИИИ из плазмы дугового разряда и осаждения титана на структуру, состав и

морфологию приповерхностного слоя сплава циркония Э110. Выявлены основные изменения морфологии поверхности и распределения элементов в приповерхностном слое в зависимости от напряжения смещения и времени имплантации. Комплекс полученных результатов и известные теории, позволили предложить новые представления о формировании кратеров на поверхности циркония при ПИИИ Ti при потенциале смещения на подложке выше -1500 В, как результата развития тепловых пиков в области воздействия на поверхность кластеров Ti^+_n ($n \sim 10-100$).

Рентгеноструктурный анализ

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов до и после насыщения водородом. Насыщение водородом проводилось методом Сиверста. Концентрации водорода в каждом из образцов, измеренные анализатором водорода RHEN 602, представлены в таблице 2.

После ПИИИ титана до наводороживания обнаружены фазы α -Zr. Фазы α -Ti обнаружены только при имплантации в течение 15 мин при напряжении смещения -1500 В.

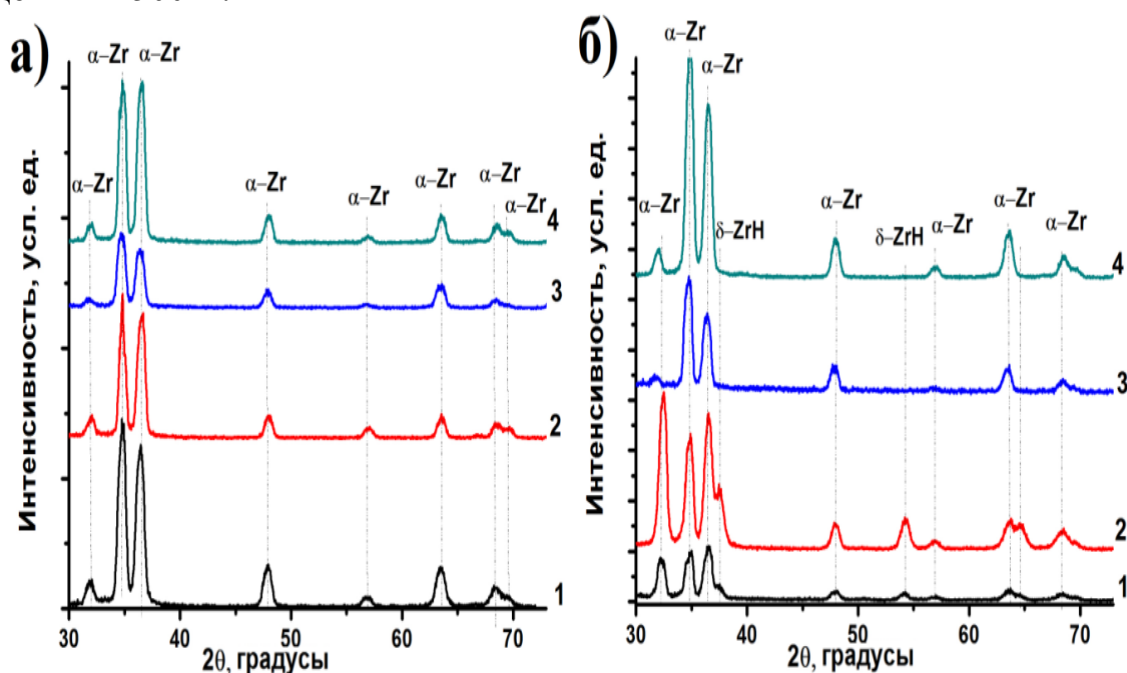


Рисунок 1 – Рентгенограммы до (а) и после (б) насыщения водородом, рентгенограммы 1 – исходный образец; 2–4 – после ПИИИ при смещении на образце 1500 В, в течение времени, мин: 2 – 5, 3 – 15, 4 – 30.

Детальный анализ результатов исследования фазового состава образцов после ПИИИ титана и наводороживания имплантированных образцов, при энергии смещения на имплантируемом образце 1500 В при разных временах имплантации выявляет, что ПИИИ титана не приводит к появлению гидридов титана при разумных временах насыщения водородом. Эта рентгеноаморфность, как будет ясно из дальнейшего связана с малой толщиной наноструктурным состоянием имплантированного слоя. Вместе с тем, насыщение водородом приводит, как видно из рис. 1, во многих случаях к формированию гидридных фаз циркония.

Элементный анализ

Послойный элементный анализ проведен методами ОСПТР и ВИМС. На рис. 2 представлены профили распределения элементов в Zr-1%Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом по данным ОСПТР. Анализ рис. 2 выявляет, что после ПИИИ титана водород преимущественно накапливается в слое, подвергнутом модификации титаном. Наблюдается снижение интенсивности сорбированного водорода с увеличением времени анализа. После ПИИИ при напряжении смещения 500 В образуется тонкая пленка титана.

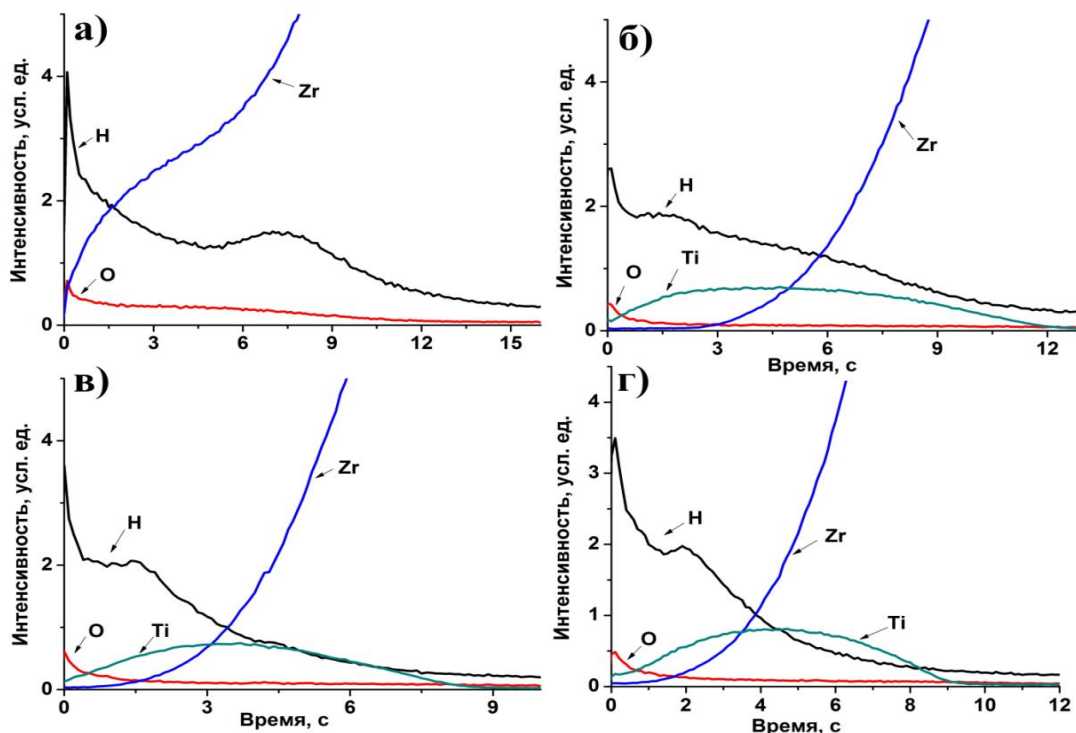


Рисунок 2 – Профили распределения элементов по глубине после насыщения водородом: а) исходный Zr-1%Nb в состоянии поставки и после имплантации Ti в течение 15 мин при напряжении смещения: б) 500 В, в) 1000 В, г) 1500 В

При смещении -1500В и времени имплантации 15 мин водород не диффундирует за пределы модифицированного слоя. В целом, результаты, полученные методом ОСПТР, не противоречат результатам, полученным методом ВИМС, которые представлены на рис. 3.

Основной интерес представляет поведение профилей имплантированного титана. Видно, что они начинаются от поверхности, что они примерно одинаковой интенсивности и что 2 из них (при меньших значениях потенциала смещения) значительно поднимаются перед тем, как решительно пойти на снижение. Таким образом получается, что чем меньше потенциал смещения (ускоряющая энергия), тем больше глубина проникновения титана и величина его накопления в глубине. Такое поведение профилей совершенно не характерно для имплантации одноатомных ионов, профили которых показывают максимальное накопление на глубинах, соответствующих

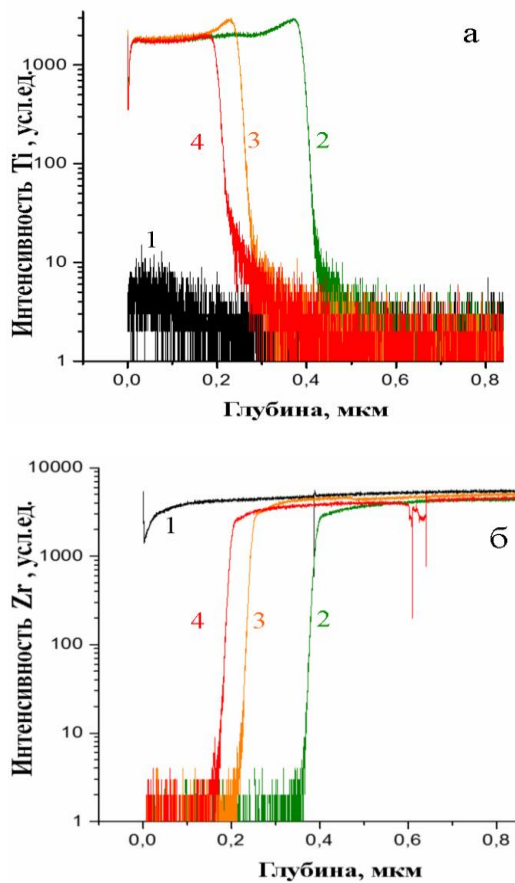


Рисунок 3 – ВИМС профили распределения Ti (а) и Zr (б) в образцах циркония после ПИИИ титана при разных потенциалах смещения: 1) blank, 2) 1000В, 3) 1250В, 4) 1500В.

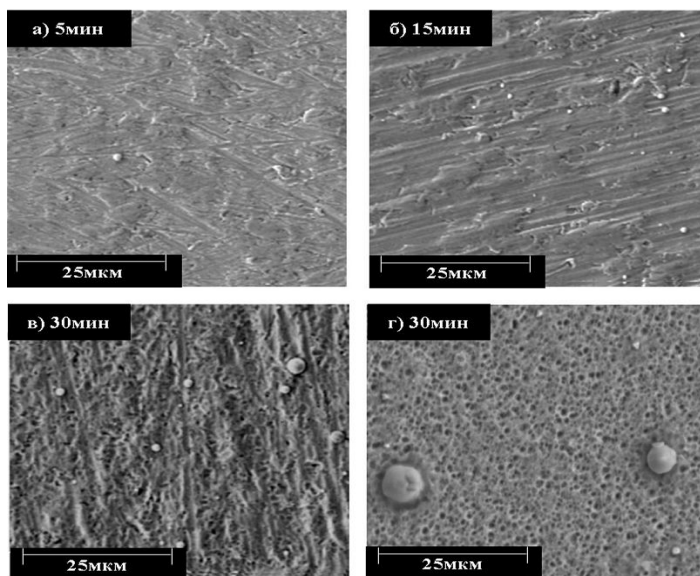


Рисунок 4 – СЭМ-изображения поверхностей после ПИИИ титана: поверхность Zr-1%Nb после ПИИИ Ti при напряжении смещения –1500 В в течение, времени t , мин: а) 5, б) 15, в) 30; д) поверхность нержавеющей стали, при напряжении смещения –2000 В, $t=30$ мин.

средней длине пробега ионов. В печати аналогичные эффекты (уменьшение толщины имплантированного слоя с увеличением энергии ионов) часто объясняют увеличением вклада ионного распыления при увеличении энергии ионов [1]. С этим можно согласиться, если мы имеем дело с кластерными ионами, а распыление происходит путём формирования тепловых пиков с завершением их формирования тепловым взрывом.

Интерпретация экспериментальных результатов, касающихся эффектов, наблюдаемых на поверхности (представленных на рис. 3–5), с точки зрения взаимодействия кластеров с поверхностью, подробно обоснована в диссертации с опорой на работы [2–5]. Такой же интерпретации поддаются результаты исследования морфологии поверхности циркониевого сплава Zr1%Nb после ПИИИ титана представлены (рис. 4 и 5). На рисунке 4 представлены, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, изображения поверхностей сплава Zr-

1%Nb после ПИИИ титана из плазмы ВДР, в зависимости от времени облучения при смещении на образцах –1500 и –2000 В. Видно, в частности, после времени облучения, большем 15 мин на поверхности как сплава Э110, так и нержавеющей стали наблюдаются кратеры. В работе [1] показано, что с при величине смещения на образце меньше –1000 В кратеров не наблюдается.

Таким образом, имеют место одновременно 2 пороговых значения, характерных для формирования кратеров: 1)

величина смещения на подложке должна быть больше 1000 В, 2) время облучения больше 15 минут.

На рис. 5 демонстрируются результаты измерения параметров (глубины и ширины) кратеров на поверхности сплава Э110 после ПИИИ. Результаты получены методом атомно-силовой микроскопии в Институте общей физики Венского технологического университета. На рис. 5а показано изображение поверхности, полученное на АСМ «MFP 3D, Asylum Research, СА». Черточками с цифрами 1–3 обозначены направления, вдоль которых осуществлялось профилирование 3-х кратеров на поверхности сплава Э110 кантилевером АСМ в контактном режиме. На рис. 5б показаны три соответствующих профиля и стрелками, показаны глубины, которые измерены на одном из профилей (в данном случае это профиль 3. Тщательные измерения параметров профилей дают средние по 3-м профилям значения ширины на половине высоты ~ 100 нм, а среднюю глубину ~ 20 нм.

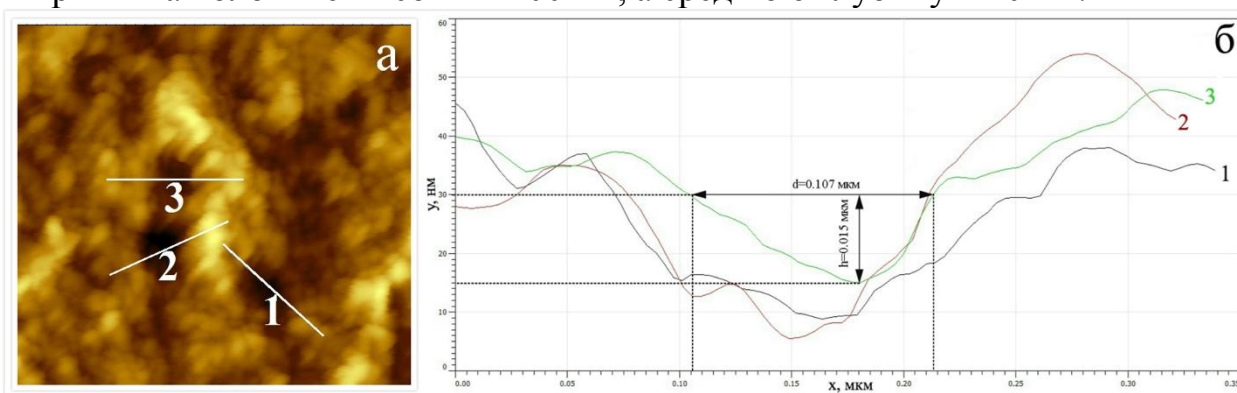


Рисунок 5 – АСМ-изображения поверхности сплава Zr-1%Nb после ПИИИ Ti (а) и глубинные профили трёх кратеров (б), пронумерованных в центре изображения. Нумерация кривых соответствует нумерации кратеров.

Взаимодействию кластеров с поверхностью посвящено большое число работ (см., например, список литературы в [4], в которых выявлены основные виды этого взаимодействия в зависимости от размера энергии кластера. Этих видов довольно много: начиная от посадки кластера на поверхность (при очень низкой энергии) и заканчивая созданием теплового пика, обседевшего выше (при больших энергиях). Анализ опубликованных работ выявляет, что при наших энергиях и возможных размерах кластеров возможны 2 вида взаимодействия, схематически показанных на рис. 6.

Рис. 6а соответствует внедрению кластера, практически, как целого объекта. Для такого процесса, как ясно из сказанного выше, кинетическая энергия кластера должна быть меньше 10 эВ/атом. Но эта энергия должна быть всё-таки достаточно высока, чтобы кластер вошел в первые слои твердого тела. Кроме того, сам кластер должен обладать достаточно сильными связями между атомами, чтобы не развалиться при первых столкновениях атомов кластера с атомами поверхности. Таким условиям могут удовлетворять, так называемые, магические кластеры (условно говоря, некий аналог магических ядер).

Рис. 6б соответствует последствиям развития теплового пика, заканчивающегося тепловым взрывом и созданием кратера. При этом из

кратера выбрасываются как атомы самого кластера, так и твердого тела. Часть тех и других атомов оседает на краях кратера по его периметру.

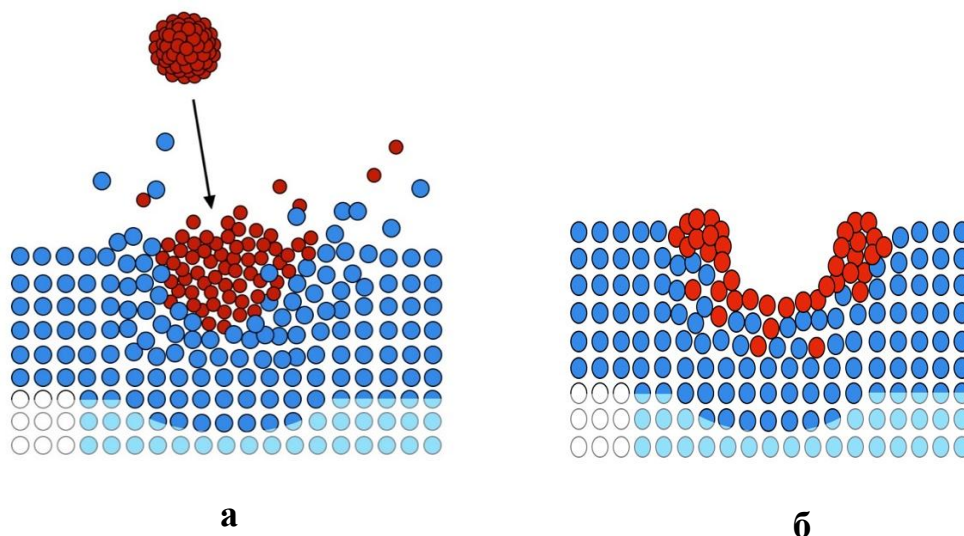


Рисунок 6 – Схематическое представление 2-х видов взаимодействия кластера с поверхностью: **а** – внедрение, **б** – создание кластера при развитии теплового пика.

Четвертая глава посвящена изучению послойных фазового и элементного состава, и сорбции водорода в тонко плёночной системе TiN/Ti/Zr-1%Nb. На основе данных о распределении по глубине модифицированного слоя водорода, элементного и химического состава и дефектов, предложена феноменологическая (эмпирическая) модель распределения водорода в системе, после её длительного наводороживания.

Рентгеновские дифрактограммы образцов циркониевого сплава после ионно-иммерсионной имплантации, нанесения покрытий TiN_x и насыщения водородом всей системы представлены на рис. 7. Надписи на рисунки у кривых показывают на каком этапе технологии создания покрытия и при каком потенциале смещения получена данная дифрактограмма.

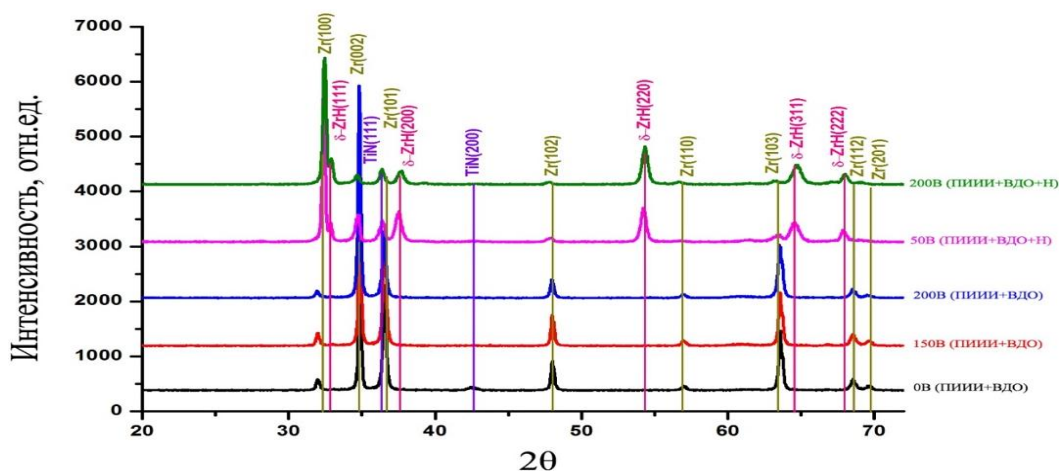


Рисунок 7 – Рентгеновские дифрактограммы образцов циркониевого сплава после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий (системы TiN/Ti/Zr-1%Nb).

Подробный анализ дифрактограмм рис. 7 представлен в диссертации. Здесь отметим, что в данном случае, как и в случае аналогичных измерений

после ПИИИ (рис. 1) не обнаруживаются фазы гидридов титана, хотя фаза нитрида титана (111) присутствует.

Для количественного определения послойной концентраций элементов в системе $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ использовался метод ЭОС. Концентрации измерялись в трёх областях системы двумя способами. Первый способ продемонстрирован рисунком 8, на котором схематически показан кратер травления системы, полученный при профилировании систем $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ методом ОСПТР. Данная схема построена на основе визуализации кратера при работе с Оже-спектрометром (позволяет получить увеличенное изображение дна кратера и рассмотреть его в подробностях) и профилирования кратера механическим профилометром. Стрелками на рисунках показаны точки, в которых снимались спектры Оже-электронов. Штриховыми линиями показаны условные границы пленки TiN_x .

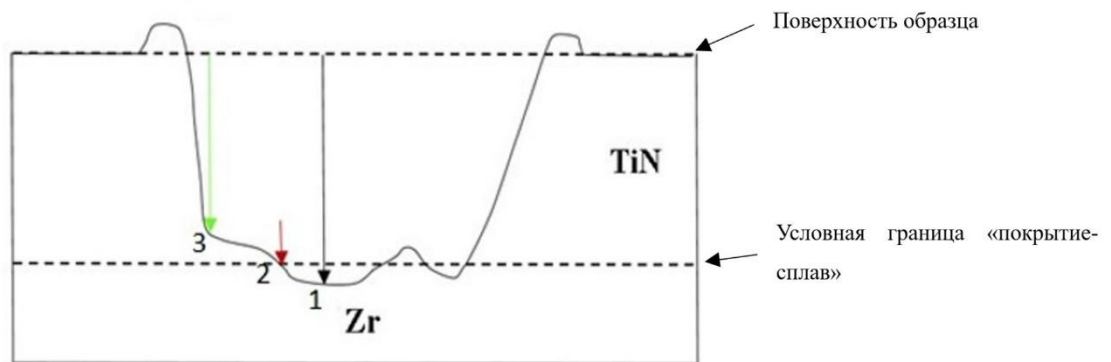


Рисунок 8 – Схема вертикального профиля кратера травления системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ плазмой тлеющего разряда при её профилировании методом ОСПТР. Штриховыми линиями обозначена условная граница покрытия.

Во втором способе точки измерения концентрации определялись также с использованием профилирования методом ОСПТР, следующим образом. Образцы для измерения получали после различных времен травления поверхности (измерения проводили на дне кратеров травления). Точка 1: Травление останавливали, на границе раздела «покрытие–подложка» в нижней её части (когда в глубинных профилях концентраций интенсивность цирконий начинает стабилизироваться на уровне максимума при профилировании системы методом ОСПТР). Точка 2: На границе раздела «покрытие–подложка» в верхней её части (останавливали травление, когда в глубинных профилях концентраций только наметился рост интенсивности выхода циркония при профилировании системы методом ОСПТР), Точка 3: В покрытии TiN (останавливали травление в самом его начале, получив кратер глубиной около 10 нм). Описанные точки отчасти соответствуют точкам 1–3 рис 8.

На рис. 9 и таблице 2 приведены характерные спектры Оже электронов и, соответственно, величины концентрации элементов в разных областях системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$. Спектры, показанные на рис. 9 – это обобщенные

спектры, полученные более, чем по 20-ти измерениям способами, описанными выше.

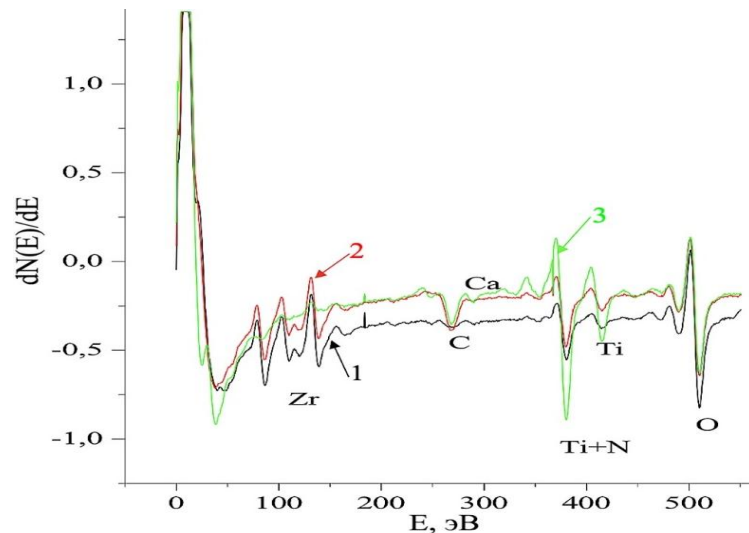


Рисунок 9 – Спектры Ожэ-электронов, полученные в разных областях системы TiN/Ti/Zr-1%Nb. Нумерация кривых, соответствует точкам, пронумерованным на рис. 8.

Из рисунка, в частности, видно (кривая 3), что в покрытие TiN совершенно отсутствуют пики Ожэ-электронов циркония, тогда как в переходной области «покрытие–подложка» достаточно велики интенсивности пиков как циркония, так и титана. Это свидетельствует о том, что при ПИИИ титана, титан в цирконий проникает не только при взаимодействии кластеров титана с поверхностью циркония, но и путем имплантации ионов Ti^{+} . Отметим также отсутствие кальция в объёме пленки и отсутствие азота в обеих частях переходного слоя (таб. 1.). Кроме того, из таб. 1 следует повышенное содержание кислорода в переходном слое, по сравнению с объемом покрытия TiN_x , и отсутствие азота в переходном слое.

Таблица 1. – Концентрации элементов в разных областях системы $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$.

Позиция на рис. 8 и её описание		Концентрация элементов, атом. %					
		Zr	C	Ca	N	Ti	O
1	Нижняя часть переходного слоя	49,3	2,0	0,7	0	8,7	38,2
2	Верхняя часть переходного слоя	41,9	10,7	0,5	0	13,1	33,7
3	Объем покрытия TiN	0	0,91	0	39,1	36,6	23,5

При обсуждении дифрактограмм (рис. 1 и 7) было отмечено, что РФА является рентгеноаморфным по отношению к гидридам титана в наших образцах. Поэтому для их (гидридов титана) обнаружения использовался метод ТСГВ. В частности, в недавней работе [7] для ТСГВ из Ti и Zr были идентифицированы пики, связанные с диффузией не связанного водорода из объема образца и связанного в гидридах водорода. На рис. 10 показаны

экспериментальные и расчётные спектры ТСГВ из пластинок титана и циркония различной толщины, насыщенных водородом так, что в спектре появляется пик, явно связанный с формированием гидридов TiH_x .

Из рисунка видно, что спектр ТСГВ имеют по 2 максимума (пики), один из которых принадлежит водороду, выходящему из разрушающегося гидрида: для циркония это пик при температуре 900 °С, для титана при температуре 814 °С.

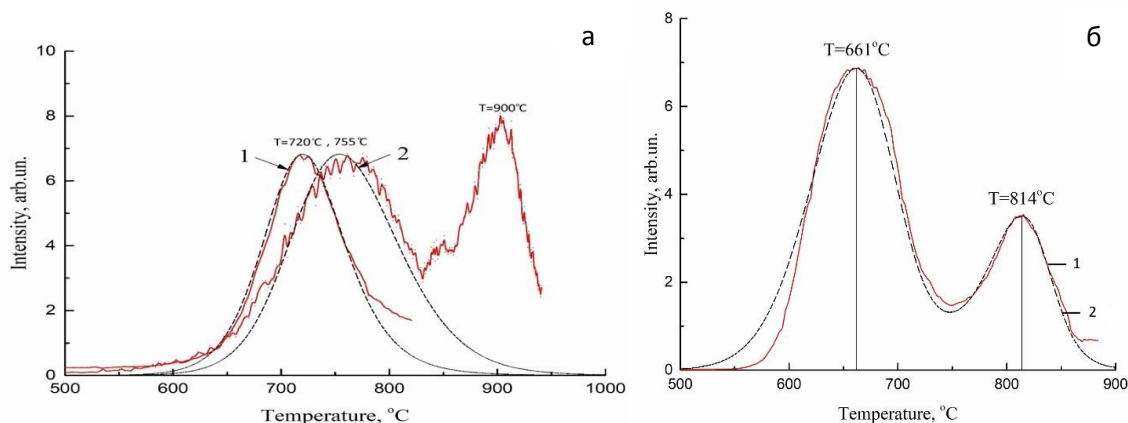


Рисунок 10 – Спектры ТСГВ водорода из насыщенных методом Сиверста (Собразцов пластинок титана, разной толщины: а) цирконий – $d = 0.27$ mm; $C_H = 0.53$ mass%, б) титан – $d = 0.51$ mm; $C_H = 0.53$ mass%, Кривые: 1 – эксперимент, 2 – моделирование.

Сопоставление спектров ТСГВ водорода из титана и циркония, представленных на рисунках 10 с аналогичным спектром ТСГВ, полученным из нашей титаново-циркониевой системы $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$, показанный на рисунке 11 выявляет следующее.

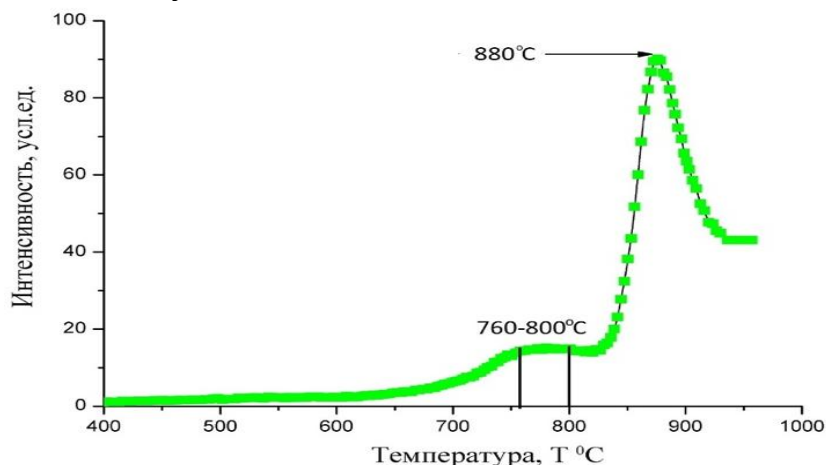


Рисунок 11 – Спектры ТСГВ водорода после насыщения системы $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ методом Сиверста.

В спектре рис. 11 наблюдаются пик при 880 °С и ступенька (не разрешенный пик) в районе 760–800 °С. Этот не разрешенный пик разрешается при иных условиях (см. рис 16 и комментарии к нему). Указанное сопоставление с учетом возможности сдвигов пиков в спектрах ТСГВ в зависимости от толщины образца и разрешение пиков, продемонстрированное на рисунке 16, делает очевидным, что пик на 880 °С (рис. 11) соответствует

пику, вызванному разложением гидрида циркония, а ступенька в районе 760–800 °С в спектре (рис. 11) соответствует разложению гидрида титана.

Описанные выше, полученные в главе 4 результаты, позволяют предложить следующую эмпирическую модель насыщенной водородом нашей тонкопленочной системы.

На рис. 12 схематически показана послойная модель исследуемой в настоящей диссертации системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$.

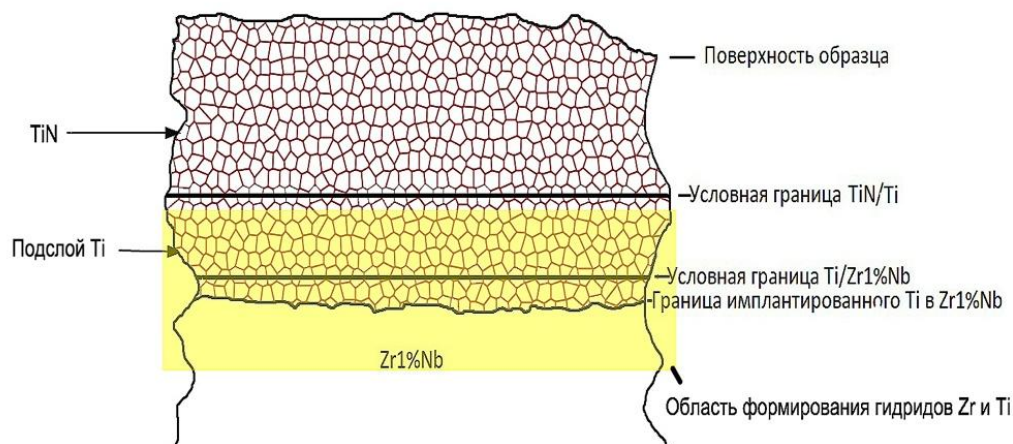


Рисунок 12 – послойная модель исследуемой в настоящей диссертации системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$.

Модель, предложенная на рисунке 12, не учитывает результатов послойного элементного анализа системы, представленных выше в настоящем разделе, а именно, наличия кислорода в пленке (более 20 ат. %) и переходном слое (более 30 ат. %), то есть в переходном слое, больше, чем в объеме пленки. Такое соотношение свидетельствует о том, наличие кислорода обусловлено его захватом из вакуумной камеры в процессах ПИИИ и ВДО. Поскольку в плёнке TiN содержание азота существенно выше, чем кислорода (см. таб. 1), очевидно, что кислород захватывается кластерами TiN_n и, в конечном счете, располагается преимущественно на границах нано кристаллических зерен.

В пятой главе изложены результаты исследований воздействия экстремальных условий Арктики на адгезию покрытий TiN и причины обнаруженного улучшения адгезии при вмораживании системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ в лёд морской воды. Описаны созданные в процессе выполнения работы схемы моделирования Арктических условий в материковой лаборатории. Описаны эксперименты и их результаты, подтверждающие возможность формирования слоя гидридов титана и циркония в переходной области «покрытие–подложка».

Наиболее простым методом насыщения образцов водородом в условиях пониженных Арктических температур является электролитический, поскольку сама морская является хорошим электролитом (известно, что электролизу подвергается слой морской воды, омывающий корпус морских судов). Простейшая, по-видимому, схема, которую можно собрать для реализации этого насыщения в материковой лаборатории, представлена на рис. 13.



Рисунок 13 – Схема эксперимента по насыщению металлов из морской воды при пониженных температурах.

На рис. 14 представлено сравнение температурных спектров ТСГВ (зависимости интенсивностей выхода атомов и молекул из образцов от температуры), электролитически насыщенных образцов титана при комнатной температуре и при температуре, соответствующей условиям Арктики.

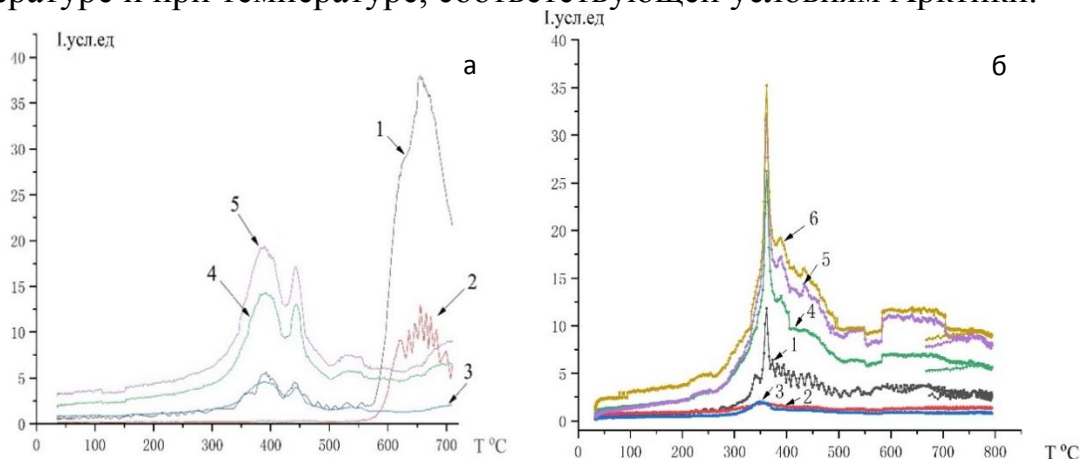


Рисунок 14 – Спектры ТСГВ из образцов Ti, насыщенных в течение 4 часов: а – при комнатной температуре; б – при температуре заморозания электролита ($\sim -4^{\circ}\text{C}$). Электролит – морская вода. 1 – H_2 , 2 – CH , 3 – NH , 4 – O , 5 – OH .

Из рис. 14а видно, что интенсивность выхода водорода начинает возрастать при температуре $\sim 200^{\circ}\text{C}$ и при температуре $350-450^{\circ}\text{C}$ наблюдаются 2 максимума. А в области $600-700^{\circ}\text{C}$ наблюдается ещё 1 максимум. Из рис. 14б видно, что при пониженной температуре насыщения, в спектрах ТСГВ водород выходит при температуре от $200-800^{\circ}\text{C}$ с единственным максимумом $\sim 352^{\circ}\text{C}$.

Из рис. 14 следует, что водород в чистом виде выходит только из образцов, насыщенных в нормальных условиях, а из насыщенных в условиях Арктики, водород выходит, преимущественно, в виде соединений. При этом количество водорода, поглощенного образцами в обеих ситуациях, по данным анализатора водорода (RHEN 602) отличается незначительно. (см. текст диссертации), но во всех случаях водорода, при одинаковых параметрах электролиза в образец входит больше (на 3–5 %) при нормальных условиях, в отличие от условий Арктики.

Вывод, который следует из этих результатов, состоит в том, что, благодаря богатому химическому составу морской воды, при её электролизе в условиях Арктики, в приповерхностных слоях конструкционных и функциональных металлов и сплавов может образовываться большое количество химических соединений, по которым распределяется весь поглощенный водород. Таким образом, соленость морской воды и Арктические температуры в совокупности являются очень агрессивной средой с точки зрения целостности изделий из металлов, эксплуатирующихся в условиях Арктики.

Адгезия покрытий в системе $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ исследовалась методом скрэч-тестирования. Оптические изображения треков (царапин) и соответствующие величины представлены на рисунке 15.

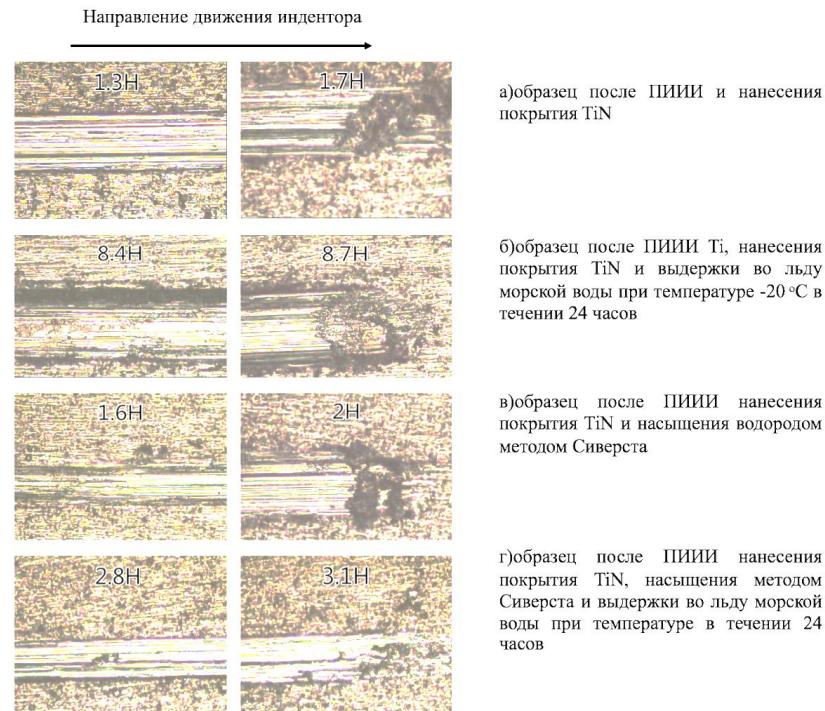


Рисунок 15 – Оптические изображения треков алмазного кантилевера при царапании покрытий системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$. Числами в верхней части изображений указаны величины нагрузок в ньютонах (в правом столбце – критическая нагрузка), приложенная к индентору.

Из рисунка видно, что наименьшая критическая нагрузка, требующаяся для разрушения покрытия, потребовалась для исходного образца (не наводороженного и не замораживаемого) (рис. 15а). Из сравнения рисунков 15а-г видно, что исходное покрытие, прошедшее заморозку в морской воде, обладает наилучшей адгезией (критическая нагрузка равна 8,7 Н) в сравнении с остальными, исследованными в настоящей работе вариантами обработки покрытий. Из сравнения рисунков 15а-в-г следует, что наводороживание исходного образца приводит к увеличению критической нагрузки от 1,7 Н до 2 Н, а дальнейшая заморозка наводороженного образца приводит к увеличению критической нагрузки от 2 Н до 3,1 Н.

Из описанного поведения критической нагрузки можно сделать вывод, что проведенная заморозка образцов во всех случаях приводит к некоторому

увеличению адгезионной прочности покрытий. Этот вывод подтверждается поведением акустического сигнала (здесь не показано, показано на рисунке в тексте диссертации), форма которого свидетельствует сначала о поперечном растрескивании покрытия, а после достижения критической нагрузки о контакте индентора с материалом подложки. Отметим также, что после наводороживания исходного образца поперечных трещин в данном покрытии не наблюдается, что может быть связано с релаксацией внутренних напряжений в покрытии в присутствии водорода.

Образцы, тестированные на адгезию (рис. 15) изучались, также методом ТСГВ. Часть результатов иллюстрируется рисунком 16 и таблицей 2. Нумерация кривых на рисунке 16 и столбцов в таблице 2, соответствует подписи рис. 16.

Из рисунка 16 видно, что во всех спектрах присутствуют 2 особенности (ступеньки или пики) одна из которых расположена в области 750–800 °С, другая в области 850–900 °С. Причём, ступенька в области 750–800 °С для предварительно не замораживаемых образцов (кривые 1,3) превращается в пик для образцов, прошедших замораживание. Кривая 3 была также представлена

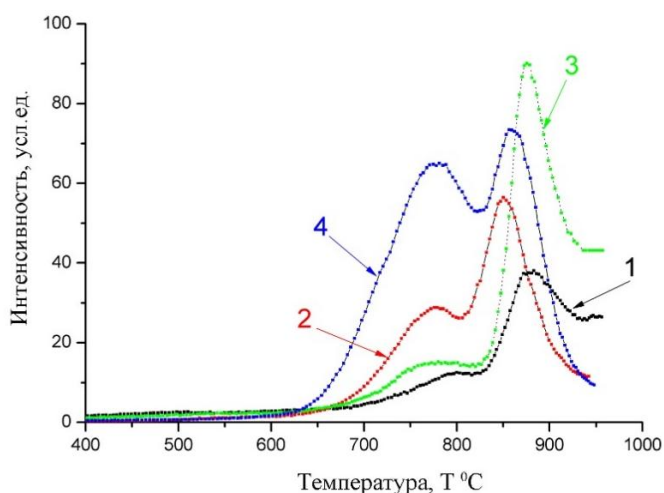


Рисунок 16 — Спектры ТСГВ водорода из образцов системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$. Нумерация кривых: 1) исходный (не наводороженный и не замороженный); 2) исходный замороженный; 3) исходный наводороженный; 4) наводороженный и замороженный.

на рис. 11 для идентификации обсуждаемых особенностей. Таким образом, на основании новейших данных, особенности были идентифицированы следующим образом. Левая (750–800 °С) — результат разложения гидрида титана, правая (850–900 °С) — результат разложения гидрида циркония. Из рисунка видно также, что при замораживании образца интенсивность линии, связанной с гидридом, возрастает относительно линии, связанной с гидридом циркония. То есть, при замораживании формирование гидрида титан происходит с большей скоростью.

Результаты сравнения выходов водород содержащих молекул по данным интегрирования спектров ТСГВ представлены в таблице 2.

Результаты сравнения выходов водородсодержащих молекул по данным интегрирования спектров ТСГВ представлены в таблице 2. Кроме того в предпоследней строке представлены по измерению содержания водорода (в массовых единицах) в соответствующих образцах, и в последней строке – величины критической нагрузки (в Ньютонах) при измерении величины силы адгезии.

Таблица 2 – Сравнение выходов водорода и водород содержащих молекул по данным интегрирования спектров ТСГВ с данными RHEN 602 и критической нагрузкой при измерении адгезии.

Водород содержащие молекулы	Номера образцов							
	1		2		3		4	
	Абс.зн H ₂	Отн. H ₂	Абс.зн. H ₂	Отн. H ₂	Абс.зн H ₂	Отн. H ₂	Абс.зн H ₂	Отн. H ₂
H ₂	5863.8	1	7258.5	1	9584.9	1	13071.4	1
CH	1523.9	0.26	1637.9	0.23	1836.0	0.19	2492.4	0.91
NH	2477.4	0.42	595.6	0.08	2076.8	0.22	683.8	0.05
OH	16770.7	2.86	2793.4	0.38	9093.8	0.95	3027.5	0.23
По данным RHEN 602, ppm.	27.1		141.7		77.0		294.2	
Критическая нагрузка, Н	1.7		8.7		2.0		3.2	

Выводы, следующие из рис. 16 и таб.2 отражены в пп. 7,8 следующего раздела автореферата «ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Выявлены режимы плазменно иммерсионной ионной имплантации титана и нанесения покрытия TiN_x, при которых скорость сорбции водорода системой TiN_x/Ti/Zr-1%Nb уменьшается от 120×10^{-4} до 1.16×10^{-4} см³ H₂/(с·см²) (более, чем на 2 порядка).
2. Установлены пороговые значения времени плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана и потенциала смещения на образце Zr-1%Nb при которых начинается формирование кратеров на имплантируемой поверхности.
3. Установлено, что при насыщении водородом методом Сиверста материалов с модифицирующим покрытием образуется блокирующий слой гидридов титана и циркония, препятствующий проникновению водорода в подложку.
4. Разработана процедура и установка для моделирования воздействия агрессивных факторов (пониженных температур и солёности)

окружающей среды (условия, приближенные к Арктическим). Проведены эксперименты по насыщению водородом материалов покрытия $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr}-1\%\text{Nb}$ и испытания адгезии покрытий в указанных условиях.

5. Обнаружено, что электролитическое насыщение титана (основной элемент покрытий в системе $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr}-1\%\text{Nb}$) на основе электролита – раствора морской соли в дистиллированной воде 32 ‰ (промилле) при пониженной температуре (0 – -4 °C) (условия, близкие к условиям замерзающего моря) приводит к такой модификации приповерхностного слоя, когда более 90% поглощенного водорода оказывается связанным в химических соединениях (в отличие от насыщения в нормальных условиях в том же электролите).
6. Выявлено, что адгезия покрытия в системе $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr}-1\%\text{Nb}$, полученного методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации и вакуумного дугового осаждения на сплаве $\text{Zr}-1\%\text{Nb}$, выдержанного 24 часа при температуре -20 °C и солености окружающей среды 32 ‰ (условия близкие к условиям обледенения оборудования морских буровых платформ) возрастает (критическая нагрузка увеличивается от 1.7 Н до 8.7 Н), если система предварительно не насыщалась водородом.

Список цитируемой литературы:

1. Цирконий и его сплавы. [Электронный ресурс]- Режим доступа : https://emk24.ru/wiki/tsirkoniy_i_ego_splavy/
2. Кашкаров Е. Б. Формирование градиентных структур $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{Zr}-1\text{Nb}$ вакуумными ионно-плазменными методами для защиты от проникновения водорода: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Томск, 2018. – 138 с.
3. Смирнов Б. М. Кластерная плазма / Б. М.Смирнов // УФН. – 2000. – Т. 170. – №. 5. – С. 495–534.
4. Макаров Г.Н. Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью / Г.Н. Макаров. // УФН. – 2006. – V. 176. – № 2, 4. – С. 95.
5. Popok V.N. Energetic cluster ion beams: Modification of surfaces and shallow layers / V.N. Popok. // Materials Science and Engineering. – 2011. – V. 72. – P. 137-157.
6. Popok V.N. Campbell E.E.B. Beams of atomic clusters: effects on impact with solids / V.N. Popok. // Reviews on Advanced Materials Science. – 2006. – V. 11. – P. 19-45.
7. Tyurin Yu. I. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating. / Yu. I. Tyurin, V.S. Sypchenko, N. N. Nikitenkov et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – P. 20223-20238.

Список основных публикаций по теме диссертации:

1. **Чжан Ле.** Создание промежуточного слоя титана вакуумно-дуговым методом для повышения стойкости покрытий TiN в условиях

- термоциклирования. / Кашкаров Е.Б., Никитенков Н.Н., Сыртанов М.С., Тюрин Ю.И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – №. 12. – С. 74-77. [**Le Zhang**. Formation of titanium interlayer by vacuum arc deposition to increase the durability of titanium nitride coatings under thermal cycling conditions. / Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Syrtanov M.S., Tyurin Y.I. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – Vol. 9. – №. 6. – p. 1277-1280].
2. **Чжан Ле**. Водородопроницаемость покрытий нитрида титана (TiN), полученных методами плазменно-иммерсионной имплантации титана и вакуумно-дугового осаждения TiN на сплав Zr-1%Nb. / Никитенков Н.Н., Сутыгина А.Н., Кашкаров Е.Б., Сыпченко В.С., Бабикина М.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – №. 7. – С. 78-83. [**Le Zhang**. Hydrogen-Permeability of Titanium-Nitride (TiN) Coatings Obtained via the Plasma-Immersion Ion Implantation of Titanium and TiN Vacuum-Arc Deposition on Zr-1%Nb Alloy. / Nikitenkov N.N., Sutygina A. N., Kashkarov E.B., Sypchenko V.S., Babihina M.N. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2018. – Vol. 12. – №.4. – p. 705-709].
 3. **Чжан Ле**. Установка для исследования люминесценции фосфоров при возбуждении атомно - молекулярными пучками. /Ван Яомин, Тюрин Ю.И., Никитенков Н.Н., Сыпченко В.С., Никитенков А.Н. // Приборы и техника эксперимента. – 2020. – № 2, – С. 87–94. [**Le Zhang**. An Apparatus for Studying Phosphor Luminescence upon Excitation by Atomic–Molecular Beams. / Wang Yaoming, Yu. I. Tyurin, N. N. Nikitenkov, V. S. Sypchenko, A. N. Nikitenkov. // Instruments and Experimental Techniques. – 2020. – V. 63(2), – P. 214–220].
 4. **Чжан Ле**. Водородопроницаемость и адгезия покрытий TiN/Ti на сплаве Zr-1%Nb, полученных вакуумными ионно-плазменными методами. / Никитенков Н.Н., Сыпченко В.С., Корнева О.С., Кашкаров Е.Б., Яомин Ван. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – № 9. – с. 73–79. [**Le Zhang**. On the hydrogen permeability and adhesion of tin/ti coatings produced on Zr-1%Nb alloy by vacuum ion-plasma methods. / Nikitenkov N.N., Sypchenko V.S., Korneva O. S., Kashkarov E.B., Wang Yaoming. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2020. – Vol. 14. – №. 5. – P. 929-934].
 5. **Le Zhang**. The formation of stable hydrogen impermeable TiN-based coatings on zirconium alloy Zr-1%Nb. / Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Tyurin Y.I., Syrtanov M.S. // Journal of Physics. Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 81. – № 1. – Art. №. 012017.
 6. **Le Zhang**. Introduction of Hydrogen into Titanium by Plasma Methods. / Nikitenkov N.N., Daulethanov E.D., Tyurin Y.I., Sivin D. O., Sypchenko V.S., Syrtanov M.S. // Journal of Physics: Conf. Series 1115 (2018) 032045. Doi: 10.1088/1742-6596/1115/3/032045