

Ti-Mo 合金薄膜的储氢特性和抗氢脆能力*

17 530-534
0484.4
TG139.7

施立群 周筑颖 赵国庆
(复旦大学现代物理研究所, 上海 200433)

摘要 用前向反冲方法和高能非 Rutherford 背散射方法研究了磁控溅射制备的 Ti-Mo 合金薄膜的氢化性能和碳、氧污染的影响。掺 Mo 的 Ti 合金薄膜不仅能大大减低碳的污染, 而且较纯钛有较高的吸氢性能。合金氢化后由 δ 相氢化物和 β 相固溶体组成。随着 Mo 成分增加, 合金中的 β -(Ti,Mo) 含量上升。当 Mo 含量(原子分数, %) 约 20 时可形成单一的 β 相固溶体。此时氢含量(原子分数, %) 仍可在 45 以上。Ti-Mo 合金薄膜同时也具有良好的附着力和抗粉化性能

关键词 Ti-Mo 合金, 薄膜, 氢化
中图分类号 O484.4, TB383

氢脆, 储氢特性
文献标识码 A **文章编号** 0412-1961(2000)05-0530-05

HYDROGEN STORAGE AND HYDROGEN EM-BRITTLEMENT OF Ti-Mo ALLOY FILMS

SHI Liqun, ZHOU Zhuying, ZHAO Guoqing
Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433
Correspondent: SHI Liqun, Tel: (021)65643461, E-mail: Lqshi@Fudan.edu.cn.
Manuscript received 1999-08-24, in revised form 2000-02-15

ABSTRACT Hydrogenation property of Ti-Mo alloy films and the influences of C and O contamination on hydrogen uptake were investigated by elastic recoil detection(ERD) and high-energy non-Rutherford backscattering methods. The results show that not only the C contamination in the alloys can be reduced greatly and also the considerable upgrade in hydrogenation capability has been obtained, as compared with pure Ti. On the other hand, there is only a little increase in their storage capability with increasing Mo concentration, and the phases in the samples hydrogenated at 473 K are composed of a δ -hydride and a β -solid solution. When the Mo content approached to 20(atomic fraction,%), only the δ -phase existed in the film and the hydrogen concentration is about 45 (atomic fraction,%), the durability of the sputtered films on Mo substrate against the hydrogen absorption-desorption cycle was measured, which showed a significant improvement.

KEY WORDS Ti-Mo alloy, thin film, hydrogenation

迄今为止, 氢与 Ti 的相互作用已研究得相当的广泛了^[1-3]。这除了它的基本科学意义外, 更重要的是具有很好的应用前景。氢迅速地与活性 Ti 作用, 形成氢含量大(饱和时质量分数为 4.04%)、真空下热稳定性好的 TiH_x (1.5 < x < 2), 这一特性使它在密封中子管、真空系统及聚变反应堆的抽气中得到了较好的应用^[2,4]。对纯钛的氢化特性研究已表明^[5,6], 碳、氧杂质污染不仅减低了氢在表面的解离吸附几率, 而且明显影响氢在薄膜体内的分布。表面镀一层几纳米(nm)的 Ni 膜后, 能在一定范围内有效地阻止 Ti 膜的氧化和碳的污染, 极大地提高 Ti 膜的吸氢能力和氢在膜中分布的均匀性。

然而在实际应用中, 由于纯钛在吸氢时脆性氢化物的不断析出, 使材料的塑性和韧性及抗拉强度大大下降, 表现出特有的“氢脆”现象^[7,8], 在材料的体、表面会产生大量的裂纹, 严重影响了材料的使用性能。Ti 的合金化是提高纯钛的力学性能及改善其耐腐蚀性的有效方法^[9]。 β -Ti 合金具有很好的塑性, 并且氢在 β -Ti 合金中具有很高的溶解度, 不易析出氢化物, 从而可大大提高 Ti 抗氢脆特性。为了得到室温下稳定的 β -Ti, 可加入 Mo, V, Nb 等 β 相稳定元素。

用磁控溅射方法在 Mo 基片上沉积 Ti-Mo 合金薄膜, 使膜与基片有较好的附着力, 有利于提高膜的抗粉化能力。而且氢在 Mo 中的扩散系数极低, 可阻止氢向基片中的扩散。本文用离子束分析方法(IBA)和 X 射线衍射分析(XRD)研究了以 Ti 为基体的 Ti-Mo 合金薄膜的

* 收到初稿日期: 1999-08-24, 收到修改稿日期: 2000-02-15
作者简介: 施立群, 男, 1963 年生, 讲师, 博士

储氢特性和相结构变化, 并采用吸放氢循环方法考察了薄膜的抗氢脆能力.

1 实验方法

1.1 样品的制备

在北京仪器厂生产的 JPG-450 型磁控溅射镀膜机上, 用直流溅射方法从 Ti, Mo 复合靶上溅射沉积了 Ti-Mo 合金薄膜. Ti 和 Mo 的纯度(质量分数, %)分别为 99.9 和 99.99. 镀膜时的本底压强为 4×10^{-4} Pa, 放电电压(99.99 纯氢)为 0.1 Pa. Mo 基片的温度范围为 300—363 K.

薄膜的氢化是在一台高真空吸放氢测试系统中进行. 系统的本底压强为 1×10^{-4} Pa, 吸氢压强可从 1×10^{-3} — 1×10^6 Pa. 加热温度可达 800 °C, 加热源是一厚 0.05 mm 的 Mo 膜片, 直接通电后加热. 膜片上放置样品, 下方紧贴着标准 Pt 热电阻片以测试样品温度. Ti-Mo 合金薄膜在吸氢前要进行 500 °C 真空退火以使表面激活, 然后再在一定的氢化温度下通入 99.99% 的 H_2 , 氢化时间为 30 min.

1.2 样品测量与分析

用 2 MeV 的 4He 离子 Rutherford 背散射 (RBS) 测量薄膜的厚度和成分, 而其表面碳和氧污染采用 6.6 MeV 的高能非 Rutherford 背散射方法进行测量, 氢含量采用 3 MeV 的 4He 离子前向反冲方法 (ERD) 测量. 离子束分析实验是在本实验室的 9SDH-2 型串列加速器^[10]上进行的. 其中薄膜吸氢量及热释放同时也采用了 PVT 方法, 即根据吸氢的样品在一定体积内加热释放引起的静压强上升值来计算. 两种方法的测量误差均小于 6%.

金属薄膜反复吸氢后的直接效果是膜的分裂和掉粉, 这与膜的韧性、塑性、强度及基体的附着力都是直接相关的, 故将以膜抵抗反复的吸放氢而不分裂、脱落的次数作为膜的这些力学性能的综合度量. 实验时, 每次样品在 1×10^{-3} Pa 的真空和 200 °C 氢化温度下, 通入 8×10^4 Pa

的氢气 20 min, 然后抽走氢气, 在 1×10^{-3} Pa 的真空和 500 °C 的加热温度下排气 10 min, 重复这一吸放氢过程 100 次, 尔后在 Hitachi S-520 扫描电子显微镜 (SEM) 上观察表面状况. 为排除其它因素的干扰, 反映出膜体本身的力学性能, 选择相同的膜沉积基体、沉积工艺和膜厚.

薄膜吸氢后引起的相结构改变用 XRD(D-max-iBX) 确定.

2 实验结果和讨论

2.1 Ti-Mo 合金薄膜的吸氢性能

由于金属薄膜表面吸附着一层杂质气体 (如 CO , CO_2 , O_2 等) 和水汽, 减低了表面的吸附能力, 因而在真空中加热除气 (汽) 是必要的. 不仅如此, Ti 及其合金表面通常还有一层几纳米的氧化物膜, 使 Ti 的表面完全钝化, 因此样品在氢化前必须进行激活. 将加热温度提高到 500 °C, 以使表面的氧化层破裂露出新鲜表面. 表面氧化物也可能通过真空高温退火溶解掉, 从而为氢吸附留下清洁的表面^[11,12].

图 1 是 $Ti_{85}Mo_{15}$ 合金薄膜在 60 和 200 °C 吸氢温度下的 He-H 反冲能谱和用 Alegria1.0 解谱后的氢沿膜深度分布曲线, 增加温度可提高吸氢能力. 由于 ERD 探测系统的深度分辨率及表面氧化层的影响, 使曲线的前沿有一段较长的过渡区. 从图 1b 可看出, 氢在膜中的浓度沿膜深下降, 这主要是 Ti-Mo 合金不均匀形成的. 在探测器灵敏度内, 6.6 MeV He 离子的高能背散射能谱未测出 Ti-Mo 薄膜有碳污染, 但仍存在一定的氧污染. 样品在 60 °C 和 200 °C 时的氧含量分别为 1.53×10^{16} 和 1.55×10^{16} 个/cm², 约为 2.4 nm 的氧化层厚度. 这也证明了薄膜吸氢量的增加是吸氢温度增加的缘故.

为比较起见, 图 2 给出了纯钛膜吸氢后的 He-H 反冲能谱和 H 沿膜深度分布曲线, 其激活和氢化条件与 Ti-Mo 合金相同. 由图 2 可知, 氢在 3 MeV He^+ 的探测

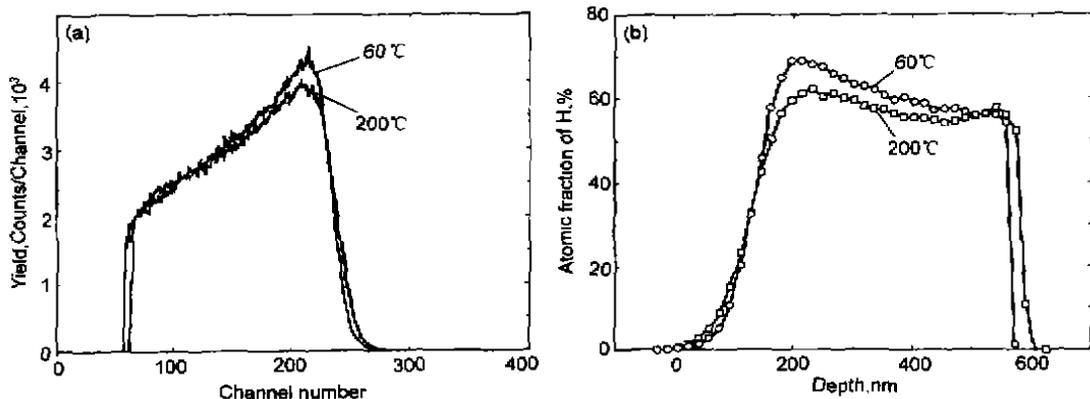


图 1 $Ti_{85}Mo_{15}$ 吸氢样品的 He-H 反冲能谱和深度分布

Fig.1 He-H recoil spectra (a) and depth profiles (b) of $Ti_{85}Mo_{15}$ hydrided sample hydrogenated at temperatures of 60 °C and 200 °C

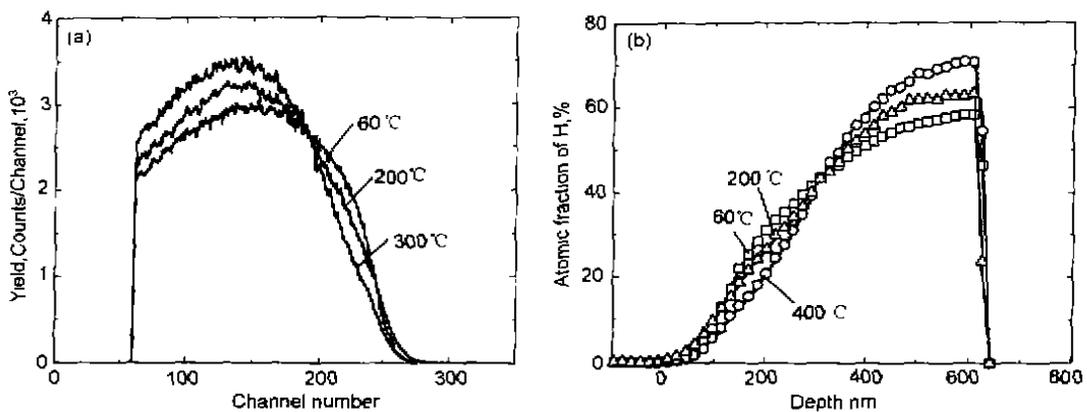


图2 TiH_x 中 H 的 He-H 反冲能谱和深度分布

Fig.2 He-H recoil spectra (a) and depth profiles (b) of H in TiH_x formed after Ti films hydrogenated at 60, 200 and 400 °C

深度范围内及系统深度分辨率下为一曲线分布,且在膜的较深区域,随吸氢温度的升高而增加,但在表面层区氢的浓度是减少的.与图1相比,这主要是表面的碳、氧污染及体内溶解氧的影响所致.增加温度虽促进了样品的吸氢,但也增加了表面的氧化.由高能离子背散射能谱求出的60,200和400 °C的氧原子含量分别约为 1.3×10^{16} , 2.1×10^{16} 和 2.5×10^{16} 个/cm²;碳原子含量分别为 1.44×10^{16} , 7.7×10^{15} 和 1.26×10^{16} 个/cm².因此,碳和氧杂质污染严重影响了Ti膜的吸氢性能,而加入Mo合金元素后可大大减小碳的污染和阻止氧向体内扩散,从而提高膜的吸氢性能.

2.2 Ti-Mo合金的储氢能力

为了消除表面对合金储氢能力产生的可能影响,这里全部采用了表面镀Ni催化层的样品.

图3展示了不同成分的Ni/Ti-Mo合金的吸氢含量随深度的分布,吸氢温度为200 °C,而吸氢前的真空退火温度为400 °C,以防止温度过高造成Ni的氧化.可以看出Mo基体上的Ti-Mo合金的最大储氢量随Mo含量的增加呈下降趋势,但变化不大.而氢在体中的深度分布随Mo含量的变化很大,即H含量沿深度减小.根据对图3样品的X衍射结构分析(见图4),在所研究的合金成分范围和制膜工艺条件下,合金在氢化前为(α+β)相固溶体.氢化后,合金由δ相氢化物和β相固溶体组成.随着Mo成分增加,合金中的β-(Ti,Mo)相含量上升.到Ti₈₀Mo₂₀已完全转变成β相合金,此时氢含量为45(原子分数, %),在室温下得到了稳定的β-(Ti,Mo)合金.若改变吸氢条件,仍可在含Mo量较高时得到全部的氢化物.在图4的X射线衍射谱中,谱线5的吸氢温度为60 °C,此时几乎全为氢化物.

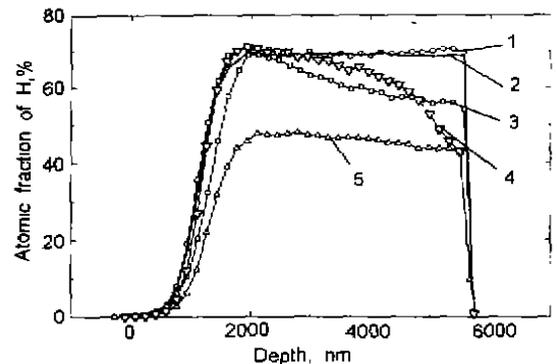


图3 Ni/Ti-Mo合金薄膜的吸氢含量随深度的分布

Fig.3 Depth profile of H in alloy films of Ni/Ti (curve 1), Ni/Ti₉₀Mo₁₀ (curve 2), Ni/Ti₈₅Mo₁₅ (curve 3), Ni/Ti₈₀Mo₂₀ (curve 4) hydrogenated at 200 °C and Ni/Ti₈₀Mo₂₀ hydrogenated at 60 °C (curve 5)

根据He-H反冲能谱及β相X射线衍射峰强度随Mo含量大幅度剧增的效果,氢沿膜深度的分布是与Ti合金中的Mo成分及其分布密切相关的,且氢化后合金相中的Mo含量大大超过了氢化前原合金的Mo含量.分析认为,随着Mo成分的增加,合金相(α+β)中的β相含量增加.由于Mo在β相中的自扩散系数远大于在α相中.这样,在真空退火或吸氢的加热过程中,加快了Ti-Mo/Mo界面处的互扩散,造成Mo自界面到合金表面的浓度及其梯度增加,即在界面处Ti-Mo合金侧附近的Mo成分急剧增加.由于含氢的β相固溶体成分在合金体内的分布与Mo分布相似,而δ相氢化物含量相应减少,且β和δ相的氢含量随Mo成分改变不大.因此,氢在膜中的分布是与β相固溶体成分及其Mo的含量密切相关的.

图5示出了图3中Ni/Ti₈₅Mo₁₅和Ni/Ti₈₀Mo₂₀

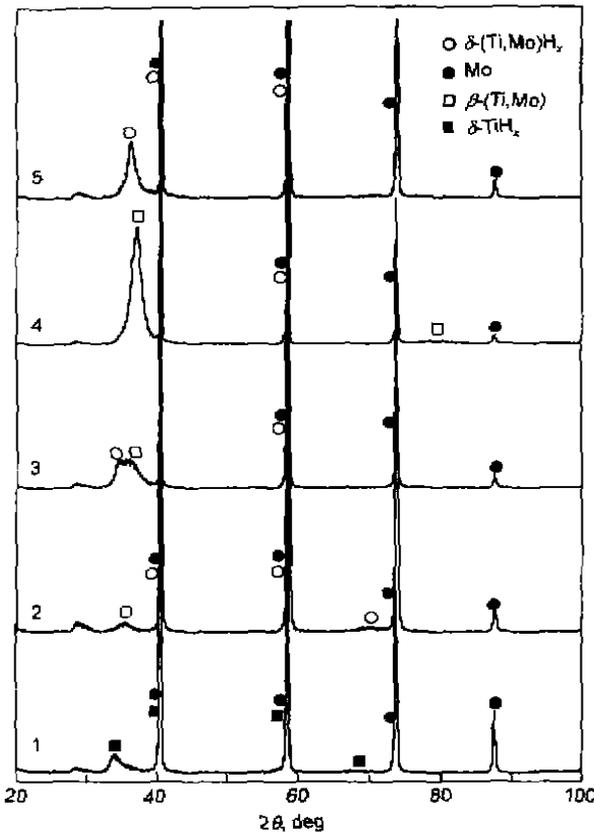


图 4 对应图 3 中 Ni/Ti-Mo 膜吸氢后的 X 射线衍射谱
Fig.4 XRD patterns corresponding to the five films in Fig.3

的氢化样品在 400 °C 退火放氢后的 RBS 谱及其模拟谱 (平滑线)。因氢化后的样品密度发生了改变, 为便于模拟, 这里采用了放氢后的样品。由于界面处的互扩散作用, RBS 谱中, Mo 基体的前沿与 Ti-Mo 合金薄膜的 Mo 后沿交界位置以及 Ti 的后沿形成了一很大范围的过渡区域。模拟发现, Mo 从界面至膜近表面处 (离表面约 180 nm) 产生了不同程度的浓度梯度, 分别约从 45% 降到 21.5% 和从 27% 降到 16%。这从另一个侧面证明了上述的分析。

2.3 Ti-Mo 合金薄膜的抗氢脆能力

为了考察 Ti 加入 Mo 合金元素后的抗氢脆能力, 表 1 列出了 Ti 和几种 Ti-Mo 合金测试样品在反复的吸放氢后的表面状况。

表 1 Ti 及 Ti-Mo 合金样品抗反复吸放氢循环的韧性
Table 1 Durabilities of sputtered Ti and Ti-Mo alloy films for hydrogen absorption-desorption cycles

Sample	Thickness of film μm	Substrate	The number of cycles			
			1	5	50	100
Ni/Ti	0.90	Mo	∠	×	×	×
Ni/Ti ₈₅ Mo ₁₅	0.88	Mo	∠	∠	△	△
Ni/Ti ₈₀ Mo ₂₀	0.86	Mo	△	△	△	△

× — Disintegration; △ — Non-disintegration

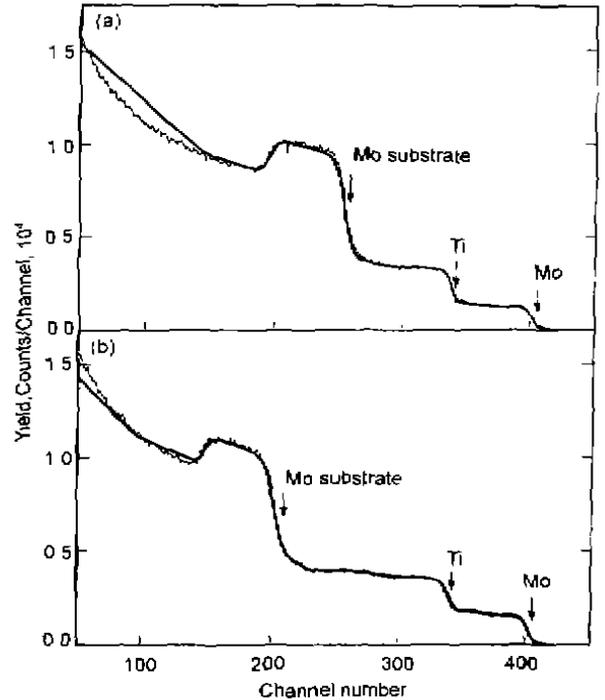


图 5 Ni/Ti₈₅Mo₁₅ 和 Ni/Ti₈₀Mo₂₀ 氢化样品退火放氢后的 RBS 实验谱及其模拟谱
Fig.5 RBS spectra and its simulation spectra (smooth curves) of Ni/Ti₈₅Mo₁₅H₂ (a) and Ni/Ti₈₀Mo₂₀H₂ (b) samples after hydrogen release

纯钛膜在 5 次内吸放氢循环就脱粉, 而 Ni/Ti₈₀Mo₂₀ 样品在 100 次以上表面未见分裂和脱粉现象, 表面形貌完好。因此, 掺杂 Mo 的合金能够显著地改变薄膜的抗氢脆性能。

氢在金属中的危害主要有两方面^[13,14]: 一是氢的溶入造成很大的晶格应力和形成很脆的氢化物; 二是氢易向材料中的缺陷区聚集, 降低了缺陷强度, 特别是晶界强度, 并诱发裂纹和引起裂纹扩展。根据对晶界偏析及其同晶界结合能相互关系的热力学推导和大量已知实验结果的验证可推测^[15], 当金属中加入合金元素 Mo 时, 在偏析驱动力作用下 Mo 向晶界等缺陷处偏析, 达到强化晶界等缺陷的强度, 提高材料的塑性和断裂韧性的作用。另外, Mo 能通过固溶强化以达到强化 Ti 基体的效果^[9]。更重要的是, Mo 的加入生成了高含氢量 β 相固溶体, 降低

了脆性氢化物的析出,直至形成单一的 β 相合金,从而有效地控制氢脆的发生.

3 结论

(1) Ti-Mo 合金较纯钛可大大减低碳的污染,但氧污染依然存在.合金的氢化性能有了很大的提高,在约 500 °C 真空退火后,表面能被激活.吸氢后,可在膜层前沿获得很高的氢浓度,不象 Ti 膜中受碳、氧污染影响的那样.

(2) Ti 基 Mo 合金的储氢能力随 Mo 含量仅约有下降,但靠界面处的氢深度分布梯度增加.这是由于 Mo 成分增加,使 Mo 在界面处的自扩散系数增大和 Mo 的浓度梯度增加的缘故.吸氢后的合金由 δ 相合金氢化物和 β 固溶体组成,且 β 含量随 Mo 的成分增加而增加.当 Mo 含量超过 20% 时, Ti-Mo 合金可在 200 °C 下获得单一的 β 固溶体(45%,原子分数),这对防止氢脆是有效的.

(3) Ti 加入合金元素 Mo 后能显著提高薄膜的抗氢脆性能.

参考文献

- [1] Burrell C, Armstrong N R. *Surf Sci*, 1985; 160: 235
- [2] Kasemo B, Trnqvist E. *Appl Surf Sci*, 1979; 3: 307
- [3] Zhang Q J, Zhang Y, Ding L, Zhao P J, Zhai G L, Mou F M. *Vac Sci Technol*, 1995; 15: 397
(张强基, 张勇, 丁力, 赵鹏骥, 翟国良, 牟方明. 真空科学与技术, 1995; 15: 397)
- [4] Long X G, Zhai G L, Zhao P J, Li H F, Wu H L, Zhou Z Y, Zhao G Q. *Atom Energy Sci Technol*, 1997; 31: 211
(龙光贵, 翟国良, 赵鹏骥, 李宏发, 伍怀龙, 周筑颖, 赵国庆. 原子能科学与技术, 1997; 31: 211)
- [5] Zhang Q J, Fu X Y, Qi Q H, Zhao P J, Zhai G L. *Vac Sci Technol*, 1997; 17: 394
(张强基, 傅希涌, 漆其鸿, 赵鹏骥, 翟国良. 真空科学与技术, 1997; 17: 394)
- [6] Shi L Q, Zhou Z Y, Zhao G Q. *Atom Energy Sci Technol*, 2000; in press
(施立群, 周筑颖, 赵国庆. 原子能科学与技术, 2000; 待发表)
- [7] Sheinker A A, Ferguson B L. In: Verziroglu T N ed, *Proceedings of the Miami Int Symp on Metal-Hydrogen Systems*, New York: Pergamon Press, 1982: 30
- [8] Zhu F W, Weng J. *Physica*, 1997; 26: 407
(朱逢吾, 翁军. 物理, 1997; 26: 407)
- [9] Ogden H R, Gonser B W, Hampel C A. *Rare Metals Handbook*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1956: 469
- [10] Zhao G Q, Ren J S. *Nuclear Analysis Technology*. Beijing: Atomic Energy Press, 1989: 141
(赵国庆, 任家生. 核分析技术. 北京: 原子能出版社, 1989: 141)
- [11] Yaraskavitch J M, Holtslander W J. In: Verziroglu T N ed, *Proceedings of the Miami Int Symp on Metal-Hydrogen Systems*, New York: Pergamon Press, 1982: 619
- [12] Fernande J F, Cuevas F, Sanchez C. *Int J Hydrogen Energy*, 1996; 21: 765
- [13] Pressouyve G M. In: Bernstein I M, Thompson A W eds, *Hydrogen Effect in Metals*, The Metallurgical Society of AIME, New York, 1981: 27
- [14] Westlake D G. In: Bambakidrs ed, *Metal Hydrdes*, New York: Pergamon Press, 1982: 145
- [15] Fu X Y. *Master Thesis*, Fudan University, 1997
(傅希涌. 复旦大学硕士论文, 1997)