

# TITANIUM NITRIDE AS INHIBITOR OF HYDROGEN PERMEABILITY

M.V.Antimonova, V.A.Dubrovsky, E.A.Denisov\*, I.E.Gabis, T.N.Kompaniets,  
A.A.Kurdyumov, K.Ja.Polonsky, I.A.Khazov

Research Institute of Physics, St.-Petersburg State University,  
198504, Ulyanovskaya 1, St.Peterhoff, St.-Petersburg, Russia

## Introduction

Investigation of effects of TiN coatings on the hydrogen permeability of stainless steel and Ni membranes was carried out. The ability of TiN coating to diminish hydrogen permeation through membrane is of great interest. It was shown that the presence of TiN coating of 7  $\mu\text{m}$  thickness on stainless steel membrane 12X18H10T of 0.2mm thickness changes essentially the parameters of hydrogen permeation trough membrane. The value of steady-state flux through such a system is more than one order of magnitude lower than the flux through the membrane without coating.

## Results and discussions

Investigation of hydrogen permeation was carried out in high-vacuum setup. Registration of hydrogen flux permeating through membrane was performed with magnetic sector mass-spectrometer.

Ni and stainless steel 12X18H10T were used as the substrates in our investigation. Comparisons of hydrogen permeation through coated and uncoated samples were carried out for both these materials. TiN was deposited by the vacuum ion-plasmous sputtering.

It was found that the TiN coatings on Ni have moderate adhesion. The sample's heating (at the temperature higher than 500 $^{\circ}\text{C}$ ) led to spalling of coating or even to its exfoliation.

The Ni membranes having TiN coating at one side and heated during the preliminary degassing at temperatures less than 700 $^{\circ}\text{C}$  decrease the flux by a factor of 2-3 in comparison with the samples without coating. Activation energy of permeability of TiN/Ni system obtained from isobar angle of inclination practically coincides with this energy for pure Ni. Such behavior may be explained with coating rupture and hence with only partial screening of Ni surface by TiN coating.

The adhesion of TiN on stainless steel is found to be essentially higher than that on Ni. Nevertheless heating of the sample to temperatures

over 700 $^{\circ}\text{C}$  leads to cracking of 15 $\mu$  coating also. The permeation isobar obtained for this sample seems to be practically parallel to isobar obtained for stainless steel (fig.1 curves 1,2). The permeating hydrogen flux through the membrane

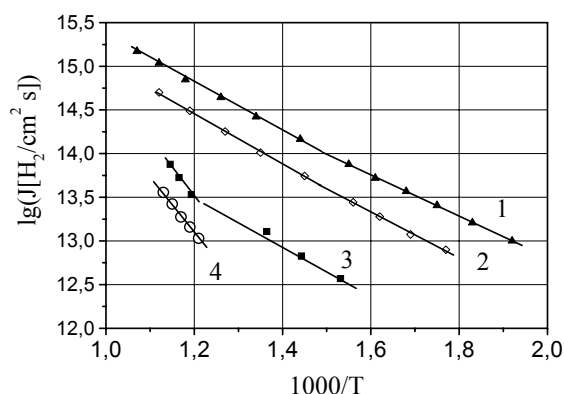


Fig.1 Permeation isobars: 1) 0.2mm stainless steel membrane ( $p=2660\text{Pa}$ ), 2) destroyed TiN on steel ( $p=2660\text{Pa}$ ), 3) perfect TiN on steel ( $p=2660\text{Pa}$ ), 4) perfect TiN on steel ( $p=800\text{Pa}$ )

becomes 2-3 times lower due to destruction of the coating.

The permeation flux through steel membrane coated at one side with 7 $\mu$  TiN coating (maximal heating temperature was not more than 630 $^{\circ}\text{C}$ ) was found to be essentially lower. In fig.1 (curves 3,4) two permeation isobars of TiN/12X18H10T membrane obtained at hydrogen pressure 800Pa and 2660Pa at the upstream side are shown (the inlet of  $\text{H}_2$  was performed at the coated side). The permeation isobar of stainless steel at pressure 2660Pa (curve 1) is presented as a reference. It is obvious that at the temperatures higher than 550 $^{\circ}\text{C}$  the activation energy of permeability is more than 2 times higher than activation energy obtained for stainless steel. The permeating flux through the membrane with coating is lower than through the membrane without coating at least by a factor of 10.

\* Fax: 7 (812) 428-44-49 E-mail: denisov@snoopy.phys.spbu.ru

A set of isotherms was obtained for stainless steel membrane with and without TiN coating. The dependence of steady-state flux on square root of pressure is very close to linear for membrane without coating. For membrane with coating the mentioned dependency is noticeably nonlinear, nevertheless there is a tendency to its straightening at high pressures. Such behavior of the isotherms is typical for the situation when the surface processes strongly affect the permeating flux.

To describe pressure dependencies of steady-state flux the following model was proposed as mostly probable.

Inhibiting of permeating flux occurs due to both low sorption rate on the TiN surface and impeded transport of hydrogen in the TiN bulk. In this case linear dependence of the flux on pressure will be observed at low pressures. At high pressures equilibrium permeation should occur. Dependence of permeating flux on pressure will be

$$J \sim \sqrt{p}.$$

As a result of fitting process preexponential factors and activation energies of sticking coefficient and quasi-equilibrium permeability of TiN were determined.

To investigate the kinetics of hydrogen permeability "hydrogen break-through" method was used. In this method the hydrogen is admitted at the upstream side of the membrane coated with TiN. The aim of data processing is to fit an experimental kinetic curve with computer-simulated one.

It was found that TiN coating leads drastic changes in kinetics of steady-state flux onset through the membrane after the step change of H<sub>2</sub> pressure at the upstream side. The kinetics for membrane with coating appears to be essentially more delayed and typical times of steady state flux onset are of about thousands of seconds (for membrane without coating - tens of seconds).

To describe the kinetics of hydrogen permeation the following model was proposed.

TiN surface significantly inhibits permeating flux and the boundary conditions of the third kind are introduced on the TiN-gas interface. The transport of hydrogen through stainless steel is

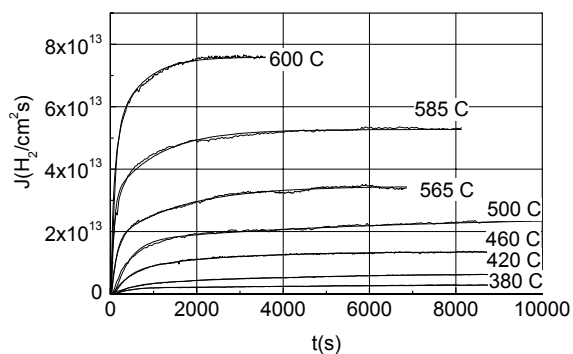


Fig.2 Kinetic curves of steady-state flux onset for stainless steel membrane with TiN coating.

much faster than through TiN. Assuming the local equilibrium on TiN-steel interface the hydrogen concentration on the interface can be assumed equal to 0. Taking into account delayed kinetics of steady-state flux onset we assume the reversible trapping of hydrogen in the bulk of TiN.

Fig.2 presents a set of kinetic curves obtained at different temperatures and at hydrogen pressure 20 torr (noisy lines) and curves computed with the model (smooth lines). It is obvious that proposed model describes properly the experimentally observed kinetic curves.

As a result a set of parameters included in the model was obtained.

### Conclusions

1. Integrity of TiN coating plays the main part in hydrogen permeation through coated membrane. Imperfect coatings decrease permeability in 2-3 times only.
2. TiN adhesion on nickel is worse than on stainless steel. Strong heating (up to 700°C) and hydrogen permeation usually result in destruction of coating on Ni.
3. TiN coating on stainless steel withstands a heating up to 620-630°C. Hydrogen permeation decreases more than in one order of magnitude. Permeation kinetics changes drastically also. A model was proposed to describe hydrogen permeation through TiN at elevated temperatures. A set of parameters of hydrogen interaction with TiN was determined.

# НИТРИД ТИТАНА – ИНГИБИТОР ВОДОДОПРОНИЦАЕМОСТИ

М.В.Антимонова, И.Е.Габис, В.А.Дубровский, Е.А.Денисов\*, Т.Н.Компаниец,  
А.А.Курдюмов, К.Я.Полонский, И.А.Хазов

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Научно-исследовательский институт физики, 198504 Россия, Санкт-Петербург, ул.Ульяновская, д.1

## Введение

В работе было проведено исследование влияния тонкопленочных покрытий из нитрида титана на водородопроницаемость мембран из нержавеющей стали и никеля. Интерес представляло изучение способности пленки нитрида титана уменьшать проникающий сквозь мембрану поток водорода. Исследования показали, что нанесение пленки нитрида титана толщиной 7мкм на мембрану из нержавеющей стали 12Х18Н10Т толщиной 0.2мм коренным образом меняет характер проникновения сквозь нее водорода. Величина стационарного потока через такую систему уменьшается более чем на порядок по сравнению с мембраной без покрытия.

## Результаты и обсуждение

Исследование водородопроницаемости проводилось на высоковакуумной установке. Регистрация потока водорода, проникающего сквозь мембрану, осуществлялась магнитным секторным масс-спектрометром.

В наших исследованиях в качестве материалов, на которые наносилось тонкопленочное покрытие, были использованы нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т и никель. Для обоих этих материалов было проведено сравнение характера проникновения водорода через образцы без покрытия и образцы с нанесенным покрытием. Нитрид титана наносился путем вакуумного ионно-плазменного напыления.

В ходе экспериментов было обнаружено, что пленка нитрида титана на никеле обладает посредственной адгезией. Прогрев образца при повышенных температурах (свыше 500°C) приводил к растрескиванию покрытия или даже к его отслоению.

Мембраны с односторонним напылением TiN на никеле, прогретые в ходе предварительной дегазации до 700°C, демонстрировали снижение потока всего в 2-3 раза по сравнению с образцом без покрытия. Энергия активации проницаемости системы TiN/Ni, полученная из угла наклона изобары, практически совпадала с указанной энергией для чистого никеля. Такое поведение можно объяснить нарушением

целостности покрытия TiN, и как следствие, лишь частичной экранировкой поверхности никеля нитридом титана.

Адгезия нитрида титана на нержавеющей стали оказалась существенно более высокой, чем на никеле. Однако нагрев образца до температур порядка 700°C также приводил к растрескиванию покрытия толщиной 15мкм.

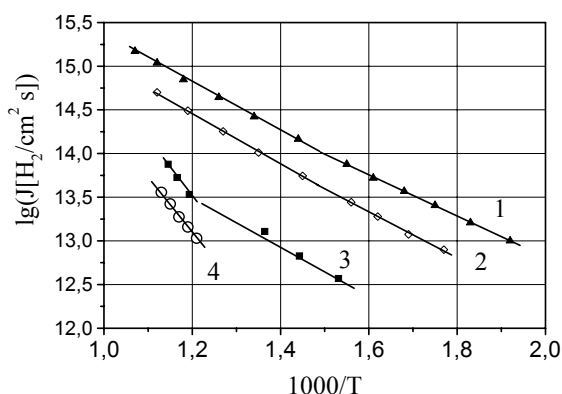


Рис.1 Изобары проницаемости мембраны из нержавеющей стали 12Х18Н10Т (1), нарушенного покрытия TiN (15мкм) на нержавеющей стали (2) (давление водорода 2660 Па), ненарушенного покрытия TiN (7мкм) на нержавеющей стали при давлении водорода 2660Па (3) и 800Па (4).

Изобара проницаемости, полученная на этом образце, оказалась практически параллельной изобаре, полученной для нержавеющей стали (рис.1 кривые 1, 2). Снижение проникающего потока через сталь за счет такого деструктурированного покрытия происходит всего в 2-3 раза.

Проницаемость мембраны из стали с односторонним покрытием толщиной 7мкм, верхняя температура нагрева которой не превышала 630°C, оказалась существенно более низкой. На рис.1 (кривые 3, 4) представлены две изобары проницаемости TiN/12Х18Н10Т, полученные при давлении водорода на входной стороне 800Па и 2660Па (напуск водорода осуществлялся со стороны с покрытием). Для сравнения приведена изобара проницаемости нержавеющей стали при давлении 2660Па

\* Факс: 7 (812) 428-44-49 E-mail: denisov@snoopy.phys.spbu.ru

(кривая 1). Видно, что проникающий поток через мембрану с покрытием уменьшается более, чем на порядок по сравнению с мембраной без покрытия.

На мембране из нержавеющей стали и мембране с напыленным нитридом титана была получена серия изотерм. Зависимость проникающего потока от корня квадратного из давления весьма близка к линейной для мембраны без покрытия, и существенно отличается от таковой для мембраны с покрытием, хотя при повышении давления и намечается тенденция к ее спрямлению. Такой ход изотерм может быть характерен для случая, когда на проникающий поток существенное влияние оказывают поверхностные процессы.

Для описания зависимостей проникающего потока от давления была выбрана следующая модель.

Снижение проникающего потока происходит как за счет низкой скорости абсорбции на поверхности нитрида титана, так и благодаря затрудненному переносу водорода в его толще. В этом случае при малых давлениях, когда концентрация водорода в приповерхностном слое далека от равновесной, будет наблюдаться линейная зависимость потока от давления. При повышении давления будет происходить постепенный переход к равновесной проницаемости, а зависимость проникающего потока от давления переходить к корневому виду.

В результате обработки экспериментальных данных были определены предэкспоненты и энергии активации для коэффициента прилипания и квазиравновесной проницаемости нитрида титана.

Для исследования кинетики водородопроницаемости был использован метод прорыва. При обработке результатов, полученная кривая установления стационарного потока аппроксимируется теоретической зависимостью, рассчитываемой в соответствии с выбранной моделью.

Было обнаружено, что нанесение покрытия приводит к кардинальным изменениям в кинетике установления стационарного потока через мембрану при мгновенном напуске водорода на ее входную сторону. Кинетика установления потока через мембрану с покрытием оказалась существенно более затянутой, а характерные времена установления составляли тысячи секунд (для мембраны без покрытия – десятки секунд).

Для описания кинетики водородопроницаемости была предложена следующая моделью.

Поверхность нитрида титана оказывает

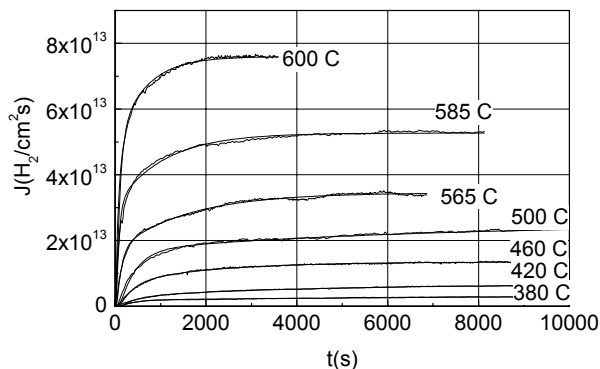


Рис.2 Кинетические кривые установления стационарного потока через TiN на нержавеющей стали при давлении водорода на входной стороне 2660Па.

существенное сопротивление проникающему потоку, и на границе нитрид-газ вводятся граничные условия третьего рода. Перенос водорода по нержавеющей стали существенно более быстрый, чем в нитриде, и полагая наличие локального равновесия на границе нитрид-сталь, можно принять концентрацию водорода в нитриде на границе со сталью равной нулю. Обращая внимание на затянутую кинетику установления стационарного потока, мы предположили наличие в толще нитрида обратимого захвата водорода на ловушки.

На рис.2 представлена серия кривых установления, снятых при различных температурах (зашумленные линии), а также кривые, численно рассчитанные по модели (гладкие линии). Видно, что предлагаемая модель удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемые кривые установления.

### Выводы

1. Показано, что проникновение водорода сквозь покрытие из нитрида титана идет по двум параллельным каналам: высокоактивированный транскристаллический перенос и молекулярная диффузия по дефектам структуры покрытия
2. Определены константа скорости адсорбции, коэффициент транскристаллической диффузии и константа растворимости водорода в нитриде титана.
3. Показано, что удельная проницаемость нитрида титана на 2-4 порядка ниже проницаемости нержавеющей стали 12X18H10T, что делает нитрид титана весьма перспективным защитным покрытием. Покрытие устойчиво при термоциклировании до 600°C и пропускании водорода.