

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Zr1Nb ОСАЖДЕНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ Ti/TiN И Zr/ZrN ПОКРЫТИЙ

**В. А. Белоус, С. А. Леонов, Г. И. Носов, В. М. Хороших,
Г. Н. Толмачева, И. О. Клименко**

*Национальный научный центр — «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 19.02.2015

Представлены результаты экспериментов по получению и изучению свойств многослойных Ti/TiN и Zr/ZrN покрытий на сплаве Zr1Nb при их осаждении из плазмы вакуумно-дугового разряда. Получены «разгруженные» многослойные Ti/TiN и Zr/ZrN конденсаты, состоящие из чередующихся мягких, пластичных тонких слоев чистого титана, циркония и твердых тонких слоев их нитридов TiN и ZrN. Многослойные Ti/TiN и Zr/ZrN конденсаты отличаются от толстых нитридных покрытий меньшими внутренними напряжениями, отсутствием трещин, высокой адгезией к подложке и между слоями. Изучены свойства многослойных Ti/TiN и Zr/ZrN конденсатов: электрохимическое поведение с помощью потенциостатического метода и коррозионное поведение с помощью коррозионных испытаний в автоклаве в условиях, приближенным к реакторным. Также изучены механические свойства многослойных конденсатов с помощью метода наноиндентирования. Полученные градиентные наноструктурные Ti/TiN и Zr/ZrN конденсаты отличаются повышенной твердостью и коррозионной стойкостью. Рассмотрено влияние облучения ионами Ag⁺ на коррозию многослойных конденсатов. **Ключевые слова:** ионно-плазменные покрытия, ионная имплантация, циркониевые сплавы, механические свойства, коррозионная стойкость.

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ СПЛАВУ Zr1Nb ОСАДЖЕННЯМ БАГАТОШАРОВИХ Ti/TiN І Zr/ZrN ПОКРИТТІВ

**В. А. Білоус, С. О. Леонов, Г. І. Носов, В. М. Хороших,
Г. Н. Толмачева, І. О. Клименко.**

Представлено результати експериментів по отриманню і вивченню властивостей багатошарових Ti/TiN і Zr/ZrN покриттів на сплаві Zr1Nb при їх осадженні з плазми вакуумно-дугового розряду. Отримані «розвантажені» багатошарові Ti/TiN і Zr/ZrN конденсати, що складаються із чергуючих м'яких, пластичних тонких шарів чистого титану і цирконію й твердих тонких шарів їх нітридів TiN і ZrN. Багатошарові Ti/TiN і Zr/ZrN конденсати відрізняються від товстих нитридних покриттів меншими внутрішніми напруженнями, відсутністю тріщин, високою адгезією до підкладки й між шарами. Вивчено властивості багатошарових Ti/TiN і Zr/ZrN конденсатів: електрохімічне поведіння за допомогою потенціостатичного методу й корозійне поведіння за допомогою корозійних іспитів в автоклаві в умовах, наближених до реакторних. Також вивчено механічні властивості багатошарових конденсатів за допомогою методу наноіндентування. Отримані градиентні наноструктурні Ti/TiN і Zr/ZrN конденсати відзначаються підвищеною твердістю й корозійною стійкістю. Розглянуто вплив опромінення іонами Ag⁺ на корозію багатошарових конденсатів.

Ключові слова: іонно-плазмові покриття, іонна імплантація, цирконієві сплави, механічні властивості, корозійна стійкість.

MODIFICATION OF THE Zr1Nb ALLOY SURFACE BY SEDIMENTATION OF MULTILAYERED Ti/TiN AND Zr/ZrN COVERINGS

**V. A. Belous, S. A. Leonov, G. I. Nosov, V. M. Khoroshikh,
G. N. Tolmacheva, I. O. Klimenko**

Results of experiments on reception and studying of properties multilayered Ti/TiN and Zr/ZrN coverings on alloy Zr1Nb are presented at their sedimentation from plasma of the vacuum-arc discharge. Are received «unloaded» multilayered Ti/TiN and Zr/ZrN the condensates consisting of alternating soft, plastic thin layers of pure titanium and zirconium and firm thin layers of their TiN

and ZrN nitrides. Multi-layer Ti/TiN and Zr/ZrN condensates differ from thick nitride coverings by smaller internal stress, absence of cracks, high adhesion to a substrate and between layers. Properties multilayered Ti/TiN and Zr/ZrN condensates are studied: electrochemical behaviour with the help a potentiostatic method and corrosion behaviour with the help of corrosion tests in autoclav with approximate to reactor conditions. Also mechanical properties of multilayered condensates are studied by means of a method nano-indenting. Received gradient nanostructure Ti/TiN and Zr/ZrN condensates differ by the raised hardness and corrosion firmness. Influence of an irradiation by ions Ar^+ on corrosion of multilayered condensates is considered.

Keywords: ion-plasma coatings, ion implantation, zirconium alloys, mechanical properties, corrosion firmness.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным путем улучшения эксплуатационных свойств циркониевых изделий и повышения их коррозионной стойкости является использование метода модификации поверхности изделий для создания тонких поверхностных слоев, отличающихся по составу, структуре и свойствам от основного металла, из которого они изготовлены, с помощью осаждения защитных тонкопленочных покрытий или ионного облучения. В последнее время все более широкое применение находят нитридные покрытия сложного элементного и фазового состава, представляющие собой или многокомпонентные или многослойные конденсаты. В таких покрытиях за счет соответствующего подбора вида и концентрации компонентов, входящих в состав покрытия или отдельных слоев, удалось улучшить целый ряд функциональных параметров материалов. В данной работе в качестве покрытий выбраны многослойные покрытия на основе нитридов переходных металлов TiN и ZrN. Интерес к таким покрытиям обусловлен тем, что такие нитридные покрытия имеют высокие твердость и температуру плавления, химическую стабильность, высокое сопротивление коррозии и износоустойчивость [1,2]. Однако, толстые нитридные покрытия характеризуются высокими внутренними напряжениями, хрупкостью, которая приводит к трещинообразованию и плохой адгезии покрытий [3]. В данной работе использовались многослойные Ti/TiN и Zr/ZrN покрытия, состоящие из чередующихся слоев чистых металлов и их нитридов. Такие системы отличаются меньшими внутренними напряжениями, отсутствием трещин, высокой адгезией к подложке и между слоями.

Для получения многослойных покрытий на основе нитридов переходных металлов использовался ионно-плазменный метод вакуумно-дугового осаждения покрытий и ионного облучения [1–4]. Достоинством метода является высокое качество покрытий, возможность нанесения многослойных покрытий из разных материалов, высокая чистота наносимого материала, контролируемость процесса.

В данной работе приведены результаты изучения свойств многослойных Ti/TiN и Zr/ZrN конденсатов, состоящих из чередующихся слоев чистых металлов и их нитридов, полученных ионно-плазменными методами. Изучено электрохимическое поведение образцов, изготовленных из твэльных трубок сплава Zr1Nb с многослойными Ti/TiN и Zr/ZrN и покрытиями потенциостатическим методом. Приведены результаты коррозионных испытаний образцов с многослойными покрытиями в автоклаве, в условиях, приближенном к реакторным. Показаны результаты изучения микроструктуры и механических свойств (твердости и модуля упругости) образцов с многослойными металл-нитридными покрытиями. Рассмотрено влияние облучения ионами Ar^+ на коррозию многослойных конденсатов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе исследовались «разгруженные» многослойные Ti/TiN и Zr/ZrN покрытия. При этом слои чистых металлов (Ti или Zr) обеспечивали разгрузку внутренних механических напряжений и высокую прочность сцепления с подложкой, а слои нитридов (TiN или ZrN) обеспечивали высокую твердость покрытия. Многослойные покрытия получены методом вакуумно-дугового

осаждения на серийной вакуумной установке типа «Булат-6». Покрытия осаждали на плоские образцы, изготовленные из твэльных трубок сплава Zr1Nb, из плазменных потоков, генерируемых вакуумной дугой.

Осаждение многослойных метал-нитридных Ti/TiN и Zr/ZrN конденсатов с чередующимися слоями проводилось в непрерывном режиме. Слои чистых металлов получали в инертном газе аргоне, а слои нитридов в присутствии реактивного газа — азота при низком давлении. Осаждению покрытий предшествовала операция ионной очистки, которая за счет ионной бомбардировки позволяла нагреть поверхность образцов до температуры выше 500 К и очистить ее от поверхностных загрязнений и оксидных пленок. Энергия ионов зависела от приложенного к подложке с образцами отрицательного потенциала. В режиме нагревочистки напряжение на подложке достигало 0,8 кВ, в режиме конденсации — 150–200 В. Процесс ионной очистки приводил к образованию переходной зоны между покрытием и подложкой и обеспечивал высокую прочность сцепления. Осаждение покрытий проводилось при сепарации плазменных потоков от капельной фазы с помощью магнитоэлектрических транспортирующих полей и лабиринтной системы экранов для перехвата макрочастиц [5]. Температура образцов в режиме конденсации составляла ~500°C.

Толщина каждого из чередующихся слоев составляла 50 нм. Общая толщина полученных многослойных конденсатов составляла 5 мкм.

Для модификации многослойных конденсатов использовали имплантацию ионов Ag^+ с энергией 20 кэВ с помощью термоэмиссионного источника газовой плазмы [6]. Для анализа поверхности образцов с многослойными покрытиями использовали метод потенциостатического изучения электрохимического поведения металлов. Коррозионное поведение образцов изучалось с помощью коррозионных испытаний в автоклаве в условиях, приближенных к реакторным. Для изучения механических характеристик многослойных конденсатов использовался метод наноиндентирования с помощью прибора Nano Indenter G200 [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое поведение многослойных Ti/TiN и Zr/ZrN покрытий изучали с помощью анодных поляризационных кривых, полученных потенциостатическим методом в реакторной воде с помощью потенциостата IPC-Pro (ИПС).

На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые для сплава Zr1Nb: исходного (1); с многослойными Zr/ZrN покрытиями (2) и с многослойными Zr/ZrN покрытиями, дополнительно облученными ионами Ag^+ (3).

Анализ полученных результатов показал, что нанесение многослойного покрытия приводит к уменьшению коррозионных токов, изменению собственного электрохимического потенциала сплава, сдвига процесса питтингообразования в область более высоких потенциалов.

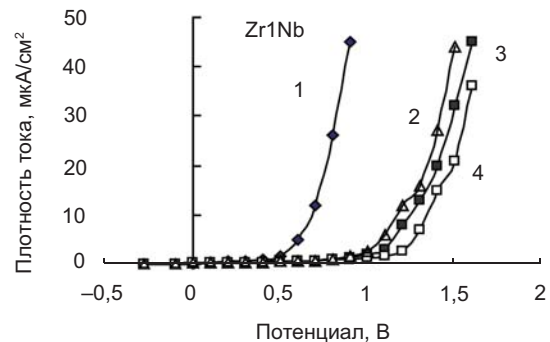


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые, полученные в реакторной воде, для исходного образца из сплава Zr1Nb (1), для образцов с многослойным Zr/ZrN покрытием с чередующимися слоями (2), с Zr/ZrN покрытием после облучения ионами Ag^+ (3) и с Ti/TiN покрытием (4)

Дополнительная имплантация поверхности многослойного конденсата Zr/ZrN ионами Ag^+ с энергией 20 кэВ и дозой ионного облучения 10^{17} ион/см² приводит к дальнейшему замедлению коррозии сплава Zr1Nb. Изучение электрохимического поведения образцов с Ti/TiN и Zr/ZrN покрытиями показало также, что коррозионная стойкость образцов с бескапельными покрытиями выше, чем для покрытий с присутствием капельной составляющей. Образцы из сплава ZrNb с многослойными Ti/TiN и Zr/ZrN конденсатами подвергались коррозионным испытаниям в автоклаве в водном

паре при температуре 400° С и давлении пара 20,0 МПа (вода состава теплоносителя с добавкой H₃BO₃, KOH и NH₃OH).

На рис. 2 представлены зависимости прироста исходных образцов из сплава ZrNb и образцов с многослойными Ti/TiN покрытиями в ходе коррозионных испытаний в автоклаве в водяном паре.

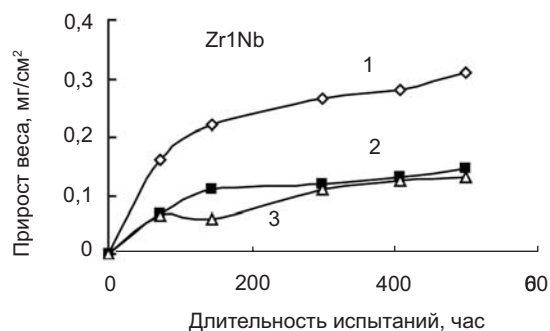


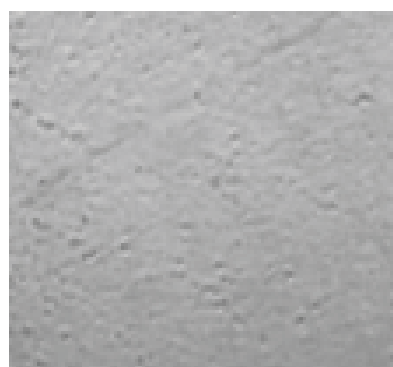
Рис. 2. Прирост веса исходных образцов из сплава ZrNb (1), образцов из сплава ZrNb с многослойными Ti/TiN конденсатами (2), образцов с многослойным Ti/TiN конденсатами, облученных ионами Ag⁺(3), на протяжении 500 часов испытаний в водяном паре в автоклаве (400° С; 20,0 МПа)

При проведении длительных испытаний (500 ч) в воде состава ВВЭР при 350° С, давлении 16,5 МПа на образцах с Ti/TiN и Zr/ZrN покрытиями наблюдался прирост веса, заметно меньший, чем на необработанных образцах-свидетелях.

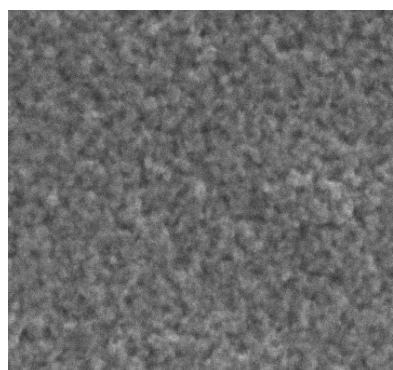
Важное значение для изучения механических свойств материалов имеют измерения микротвердости в поверхностном слое. В данной работе с помощью прибора Nano Indenter G200 были измерены твердость и модуль упругости на образцах из сплава ZrNb с многослойными Ti/TiN и Zr/ZrN покрытиями.

Вследствие осаждения покрытий изменяется морфология поверхности образцов. На рис. 3 а, б приведены фотографии поверхности образцов из сплава ZrNb до и после осаждения многослойных Ti/TiN покрытий.

Микроструктура поверхности многослойных конденсатов отличается неоднородностью. Получены металлографические снимки отдельных слоев и поверхности конденсатов в целом. Поскольку верхний слой многослойных конденсатов представлял собою или нитрид титана, или нитрид циркония, структура поверхности конденсатов близка к структуре TiN и ZrN.



а



б

Рис. 3. Фотографии поверхности образцов из сплава ZrNb, X1000, а — исходная поверхность; б — поверхность после осаждения многослойного Ti/TiN покрытия (100 слоев)

Так, при анализе конденсатов на основе TiN не выявлено многофазности при разных условиях осаждения, что можно объяснить широкой областью гомогенности TiN. Свойства TiN сильно зависят от количества азота в нитриде. При сравнительно низких скоростях осаждения формируется чешуйчатая структура. При изменении фазового состава конденсатов изменяется морфология их поверхности. Она характеризуется эффектами распыления, травления. Для покрытий на основе нитридов характерна пористая структура поверхности, наблюдаются конуса, выступы, подобно тем, которые появляются в результате ионной бомбардировки поверхности. Размеры ячеек и конусов составляют 0,3–1,0 мкм и отличаются как химическим составом материалов, так и условиями конденсации. С увеличением количества добавок и с повышением давления азота размер ячеек уменьшается.

На рис. 4 представлены результаты измерений твердости поверхности образца из сплава ZrNb после осаждения многослойных

Ti/TiN и Zr/ZrN покрытий (100 чередующихся слоев чистых металлов и их нитридов толщиной по 50 нм каждый) в зависимости от глубины проникновения индентора.

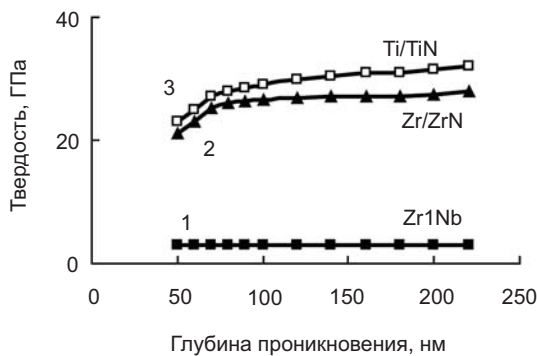


Рис. 4. Зависимость твердости поверхности образца из сплава ZrNb исходного (1), после осаждения многослойных Ti/TiN (3) и Zr/ZrN покрытий (2). 100 чередующихся слоев из чистых металлов (Ti, Zr) и их нитридов (TiN, ZrN) толщиной по 50 нм

Из результатов измерений, представленных на рис. 4, видно, что осажденные многослойные покрытия характеризуются высокой твердостью. Так, максимальная твердость Ti/TiN конденсата достигает 32 ГПа, а Zr/ZrN конденсата — 27 ГПа в сравнении с 3,2 ГПа для исходного образца.

В результате измерений установлено, что с ростом числа слоев твердость многослойного конденсата растет, что, по-видимому, связано с увеличением количества межфазных границ и вызванных этим торможением дислокаций.

Увеличение твердости слоев Ti и Zr и многослойных конденсатов в целом обусловлено образованием насыщенных твердых растворов азота в кристаллических решетках титана и циркония, фазового упрочнения за счет образования нитридов, образование твердых растворов на основе решеток нитридов [1]. Предполагается, что твердые состояния в нитридных композитах достигаются в результате подавления процессов роста зародышевых трещин, генерации и распространения дислокаций с уменьшением размеров зерен.

На рис. 5 показана зависимость модуля упругости многослойного Zr/ZrN конденсата в зависимости от глубины проникновения индентора.

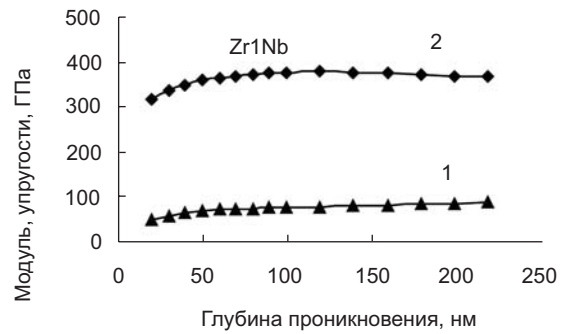


Рис. 5. Зависимость модуля упругости поверхности многослойного Zr/ZrN конденсата на образце из сплава Zr1Nb от глубины проникновения индентора: 1 — исходная поверхность; 2 — многослойное Zr/ZrN покрытие

Модуль упругости, характеризующий сопротивление материала растяжению/сжатию при упругой деформации, изменяется после осаждения Zr/ZrN покрытий. Необходимо отметить, что высокая твердость полученных конденсатов сочетается с хорошей пластичностью, на что указывает отсутствие сколов и изломов на отпечатках алмазной пирамиды при измерении микротвердости поверхности с многослойными покрытиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном исследовании многослойные покрытия на основе нитридов титана и циркония синтезировали на подложках из сплава Zr1Nb из плазменных потоков методом вакуумно-дугового осаждения. Получены многослойные наноструктурные Ti/TiN и Zr/ZrN покрытия с толщиной чередующихся слоев чистых металлов и их нитридов 50 нм при общей толщине покрытия 5 мкм. Эти конденсаты отличаются высокой твердостью, сочетающейся с хорошей пластичностью, высокой адгезией и высокой коррозионной стойкостью. В результате изучения электрохимического поведения сплава Zr1Nb с многослойными Ti/TiN и Zr/ZrN покрытиями установлено, что нанесение таких покрытий приводит к уменьшению коррозионных токов, изменению собственного электрохимического потенциала сплава Zr1Nb, к сдвигу процесса питтингообразования в область более высоких потенциалов 1–1,2 В. Облучение поверхности многослойных конденсатов ионами Ar^+ приводит к дальнейшему замедлению коррозии сплава.

Результаты коррозионных испытаний в автоклаве в условиях, приближенных к реакторным, показали что на образцах с многослойными Ti/TiN покрытиями наблюдался прирост веса, заметно меньший, чем на необработанных образцах-свидетелях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коротаев А. Д., Мошков В. Ю., Овчинников С. В., Пинжин Ю. П., Савостиков В. М., Тюменцев А. Н. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия // Физическая мезомеханика. — 2005. — Т. 8, № 5. — С. 103–116.
2. Anders Andre. Metal Plasmas for the Fabrication of Nanostructures. Journ. Phys. — D.: Appl. Phys. — 2007. — No. 40. — P. 2272–2284.
3. Асанов Б. У., Макаров В. П. Нітридні покриття, отримані вакуумно-дуговим осадженням // Вісник КPCУ. — 2002. — № 2. — С. 3–8.
4. Straumal B. B., Vershinin N. F., Asrian A. A., Rabkin E. and Kroeger R. Nanostructured Vacuum Arc Deposited Titanium coatings // Mater. Phys. Mech. — 2002. — No. 5. — P. 39–42.
5. Аксенов И. И., Хороших В. М. Потоки частиц и массоперенос в вакуумной дуге // Обзор. — М.: ЦНИИ Атоминформ, 1984. — С. 13–18.
6. Белоус В. А., Носов Г. И., Поляшенко Р. Ф., Рекова Л. П. О влиянии облучения ионами аргона на свойства поверхности сплава Zr + 1 Nb // Сб. трудов межгос. Научно-технич. конф. «Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике», 14–19 июня 1999 г., Украина, Алушта. — Харьков: ВАНТ, 1999. — С. 103–106.
7. Дуб С. Н., Новиков Н. В. Испытания твердых тел на нанотвердость. Сверхтвердые материалы. — 2004. — № 6. — С.1–18.

LITERATURA

1. Korotaev A. D., Moshkov V. Yu., Ovchinnikov S. V., Pinzhin Yu. P., Savostikov V. M., Tyumencev A. N. Nanostrukturnye i nanokompозitnye sverhtverdye pokrytiya // Fizicheskaya mezomehanika. — 2005. — T. 8, No. 5. — P. 103–116.
2. Anders Andre. Metal Plasmas for the Fabrication of Nanostructures. Journ. Phys. — D.: Appl. Phys. — 2007. — No. 40. — P. 2272–2284.
3. Asanov B. U., Makarov V. P. Nitridni pokrittya, otrimani vakuumno-dugovim osadzhennyam // Visnik KRSU. — 2002. — No. 2. — P. 3–8.
4. Straumal B. B., Vershinin N. F., Asrian A. A., Rabkin E. and Kroeger R. Nanostructured Vacuum Arc Deposited Titanium coatings // Mater. Phys. Mech. — 2002. — No. 5. — P. 39–42.
5. Aksekov I. I., Horoshih V. M. Potoki chastic i massoperenos v vakuumnoj duge // Obzor. — M.: CNII Atominform, 1984. — P. 13–18.
6. Belous V. A., Nosov G. I., Polyashenko R. F., Reкова L. P. O vliyaniі oblucheniya ionami argona na svojstva poverhnosti splava Zr + 1 %Nb // Sb. trudov mezhgos. Nauchno-tehnich. konf. «Problemy cirkoniya i gafniya v atomnoj energetike», 14–19 iyunya 1999 g., Ukraina, Alushta. — Har'kov: VANT, 1999. — P. 103–106.
7. Dub C. N., Novikov N. V. Ispytaniya tverdyh tel na nanotverdost'. Sverhtverdye materialy. — 2004. — No. 6. — P. 1–18.