

УДК 539.231

ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ И АДГЕЗИЯ ПОКРЫТИЙ TiN/Ti НА СПЛАВЕ Zr–1% Nb, ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНЫМИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

© 2020 г. Ле Чжан^а, *, Н. Н. Никитенков^а, В. С. Сыпченко^а,
О. С. Корнева^а, Е. Б. Кашкаров^а, Яомин Ван^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Инженерная школа ядерных технологий, Томск, 634050 Россия

*e-mail: 304060488@qq.com

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 04.01.2020 г.

Принята к публикации 17.01.2020 г.

Тонкопленочные покрытия TiN наносились на сплавы Zr–1% Nb с использованием вакуумно-дуговой плазмы в два этапа. Сначала осуществлялась плазменно-иммерсионная ионная имплантация титана (ПИИИ), затем, не прерывая эксперимент, выполняли вакуумно-дуговое осаждение TiN. Режимы ВДО и ПИИИ для получения наиболее эффективного покрытия (с точки зрения защиты подложки от коррозии и водородного охрупчивания) определены предварительно. В рамках исследований механических свойств полученных покрытий проведено изучение изменений адгезии покрытий в условиях Арктики (при температуре –20°C, лед морской воды) и наводороживания образцов. Установлено, что наилучшей адгезионной прочностью обладают покрытия, замороженные в лед морской воды на 24 ч, образцы которых предварительно не насыщались водородом. Кратко обсуждается механизм установленного эффекта.

Ключевые слова: циркониевый сплав, нитрид титана, ионная имплантация, дуговое осаждение, адгезия, морская вода, Арктика, водород.

DOI: 10.31857/S1028096020090125

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что циркониевые сплавы, в том числе Zr–1% Nb, являются важными конструкционными и функциональными материалами во многих современных технологиях и технических устройствах. Например, их используют в ядерных реакторах в качестве материалов оболочек ТВЭЛов. Нитрид титана используется в качестве защитного покрытия благодаря его прочности, твердости и химической стабильности.

С целью защиты изделий из циркония от водородного охрупчивания в настоящей работе исследовались возможности нанесения покрытий нитрида титана (TiN) на поверхность сплава Zr–1% Nb с использованием плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) из вакуумного дугового разряда (ВДР) титана и вакуумно-дугового осаждения (ВДО) TiN. При этом обе операции производились последовательно в одном эксперименте.

Различия в коэффициентах теплового расширения при эксплуатации покрытий в условиях перепадов температур и другие неблагоприятные факторы, воздействующие на материал покрытия

и подложки, могут привести к разрушению покрытия. Поэтому одной из наиболее важных проблем при разработке технологии нанесения покрытия является обеспечение хорошей адгезии покрытия и его устойчивости в условиях эксплуатации. В работах [1, 2] проблема адгезии покрытий TiN на сплаве Zr–1% Nb при термоциклировании в области повышенных температур (до 800°C) решалась путем создания титанового подслоя методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) титана на поверхности Zr1% Nb перед нанесением покрытия TiN методом реактивного магнетронного распыления (МР). Настоящая статья является продолжением работы [2]. В отличие от этой работы, в которой осаждение покрытия TiN осуществлялось методом МР, покрытие осаждалось из плазмы вакуумного дугового разряда (ВДР). Кроме того, адгезия покрытий изучалась не при термоциклировании в области повышенных температур, а в модельных условиях Арктики (при пониженных температурах и солёности морской воды). ПИИИ титана и ВДО TiN на поверхность сплава Zr–1% Nb производились на установке “Радуга-спектр” от-

Таблица 1. Параметры очистки и нанесения покрытий

Параметры	Ионная очистка	Имплантация (ПИИИ)	Нанесение покрытия (ВДО)
Ток в разряде, А	50 (тлеющий)	70 (дуговой)	70
Давление, Па	0.15	0.15	0.3
Смещение, В	1500	1500	150
Ar, %	100	100	20
N ₂ , %	0	0	80
Время, мин	3	30	30

деления экспериментальной физики Томского политехнического университета, разработанной авторами [3, 4] и описанной в работе [2]. В этой многофункциональной установке реализован целый ряд ионно-плазменных методов, включая ПИИИ и ВДО из плазмы МР и ВДР.

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование формирования покрытий TiN на поверхности сплава Zr–1% Nb и влияния условий Арктики на адгезию названных покрытий. В статье, приведены результаты многолетних исследований, проведенных в разных условиях.

ОБРАЗЦЫ, УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы Zr–1% Nb размером 20 × 20 × 1 мм использовали в качестве подложки, которую тщательно очищали перед помещением в вакуумную камеру. Поверхности образцов шлифовали до средней шероховатости 0.05 мкм (по данным профилометра Wave line 20). Дополнительная очистка поверхности проводилась непосредственно в камере установки перед нанесением покрытия бомбардировкой ионами аргона (табл. 1). В настоящей работе использовался вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром. Предельно достижимое остаточное давление в камере испарителя составляло 2.5×10^{-3} Па, рабочее давление представлено в табл. 1, откачка была безмасляной. В качестве материала для катода использовался титан марки ТПЧ (99.99%). Частота следования импульсов при подаче потенциала смещения на подложку составляла 10^5 имп · с⁻¹. Напряжение в максимуме импульса $V_{\text{макс}}$ (смещение на подложке) могло варьироваться от 0 до –1500 В. Как следует из анализа зависимости параметров полученных покрытий от величины этого смещения, наилучшие результа-

ты для ПИИИ получены при $V_{\text{макс}} = -1500$ В, для ВДО $V_{\text{макс}} = -150$ В.

В табл. 1 приведены основные параметры ионной очистки, ПИИИ и ВДО, а также представлены режимы, при которых на установке Радуга-спектр получены структуры TiN/Ni/Zr–1% Nb, обладающие самой низкой скоростью сорбции водорода.

Насыщение образцов осуществлялось методом Сиверста (в течение одного часа в водородной атмосфере при давлении 2 атм. и температуре 450°C). Условия Арктики моделировались следующим образом. Морскую воду с соленостью 32‰ (промилле) получали разведением аптечной соли Мертвого моря в дистиллированной воде. Заморозка образцов, погруженных в морскую воду так, чтобы вода соприкасалась со всеми поверхностями образца, производилась в откалиброванном по температуре морозильнике. Образцы выдерживались во льду морской воды при температуре –20°C в течение 24 ч, после чего лед превращался в воду при комнатной температуре, и образцы извлекались.

После каждой технологической операции проводили рентгеноструктурный анализ образцов на дифрактометре XRD-7000 (Япония) при скользящем падении рентгеновского пучка и измерения адгезионной прочности покрытий на установке Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура покрытий

На рис. 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа, выполненного при отработке режимов нанесения покрытий. Измерения выполнялись на всех этапах модификации по-

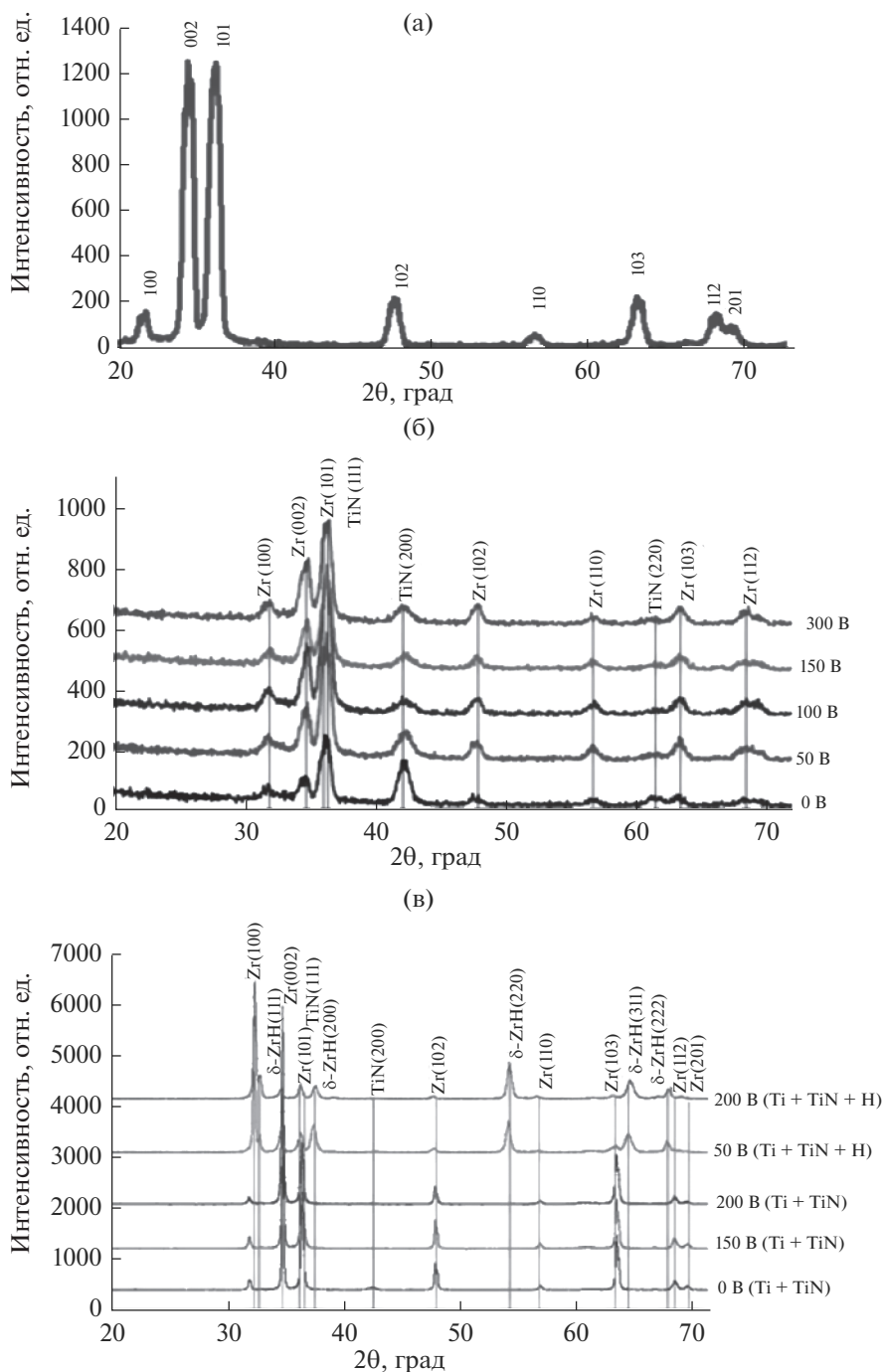


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для образца циркониевого сплава Zr–1% Nb: а – исходный образец, б – после ПИИИ Ti, в – после ПИИИ Ti и нанесения покрытия TiN. Обозначения рядом со спектрами: числа – величины напряжения смещения на образце при ПИИИ и ВДО; в скобках – химические формулы, соответствующие модификации поверхности.

верхности Zr–1% Nb: исходный образец – после ПИИИ – после ПИИИ + ВДО – после насыщения водородом полученной системы. Для образцов после ПИИИ при отсутствии потенциала смещения присутствуют рефлексы в направлении плоскости (200), (220) и (222). Видно, что при

увеличении потенциала смещения от –50 до –300 В, ориентация кристаллитов TiN постепенно перерастет в направлении (111). Как правило, это изменение текстуры в покрытии TiN объясняется в термодинамическом аспекте. Термодинамическое рассмотрение предложено на основе мини-

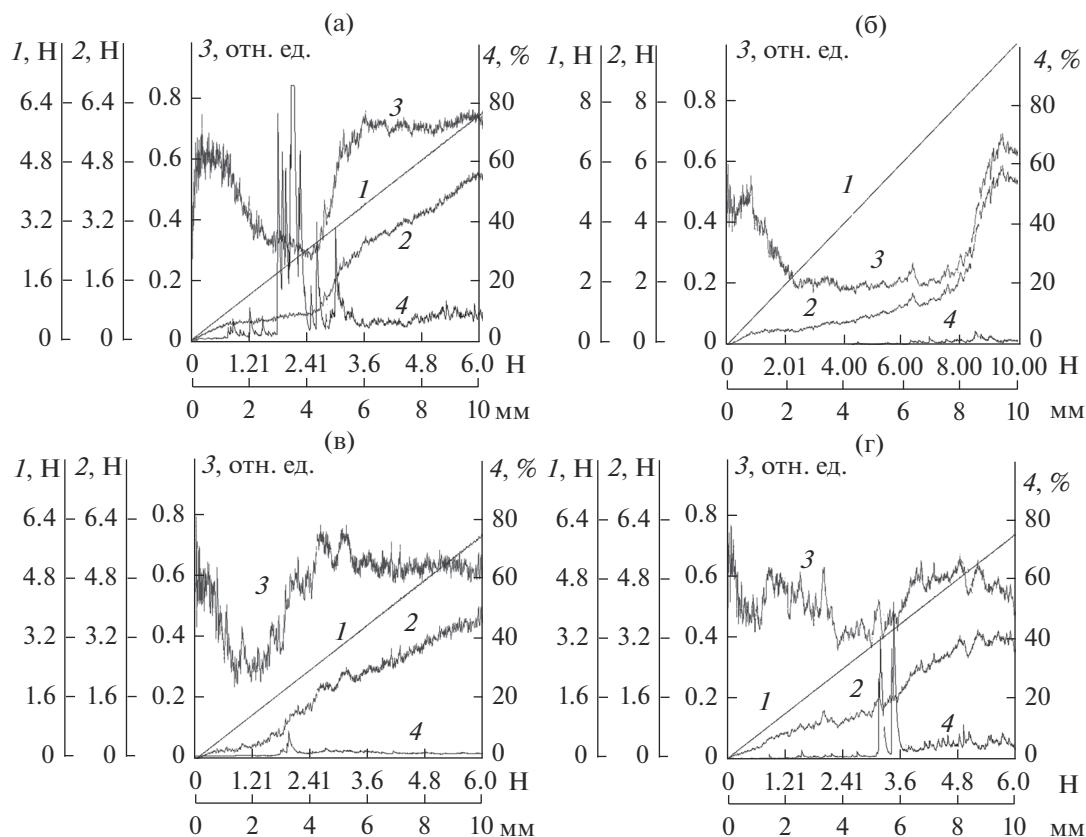


Рис. 2. Адгезионные характеристики покрытия на нитрида титана: а – образец после ПИИИ и нанесения покрытия TiN (исходный); б – образец, подвергнутый обработке (а) и выдержке во льду морской воды при температуре -20°C в течение 24 ч; в – образец, подвергнутый обработке (а) и насыщению водородом методом Сиверста; г – образец, подвергнутый обработке (в) и выдержке во льду морской воды при температуре -20°C в течение 24 часов.

мизации полной энергии, которая является суммой поверхностной энергии и энергии деформации. На дифрактометре видно, что покрытие TiN имеет кристаллическую решетку типа NaCl. Ориентация кристаллитов TiN в направлении плоскости (111) является наиболее плотноупакованной и требует больше энергии для формирования, что обеспечивается подачей отрицательного смещения в процессе осаждения покрытия [5, 6]. Очевидно, ориентация кристаллитов TiN в направлении плоскости (200) обладает наиболее низкой свободной энергией, что способствует преимущественному росту кристаллитов в этом направлении при отсутствии смещения или низком смещении. Из рис. 1 видно также, что после насыщения образцов водородом появляется фаза ZrH с преимущественным направлением плоскости (111), и ориентация кристаллитов TiN постепенно перерастет в том же направлении (111).

Аналогичные результаты по изменению ориентации текстуры покрытия также наблюдали в другой работе [7]. Сравнение рис. 1а и 1б позволяет утверждать также, что ионно-иммерсионная имплантация из плазмы дугового разряда титана

в сплав Zr–1% Nb не приводит к изменению фазового состава, но приводит к изменению параметров кристаллической решетки (к деформации решетки). Таким образом, имплантированный титан находится в Zr–1% Nb в растворенном состоянии.

Адгезия покрытий в зависимости от условий эксплуатации

Сила сцепления между покрытием и подложкой (адгезия) определяется притяжением между атомами или молекулами в пределах пограничного слоя “покрытие–подложка”. Как правило, адгезия характеризуется критической нагрузкой в тесте царапины [8] (скретч-тесте). В настоящей работе адгезионные свойства исследовались методом контролируемого нанесения царапины алмазным индентором с помощью прибора Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000. Параметры нанесения царапины были следующие: начальная нагрузка составляла 0.01 Н, конечная нагрузка – 6 Н (рис. 2а–2в), 10 Н (рис. 2г). Скорость царапания составляла 9.63 мм/мин, длина царапины – 10 мм.

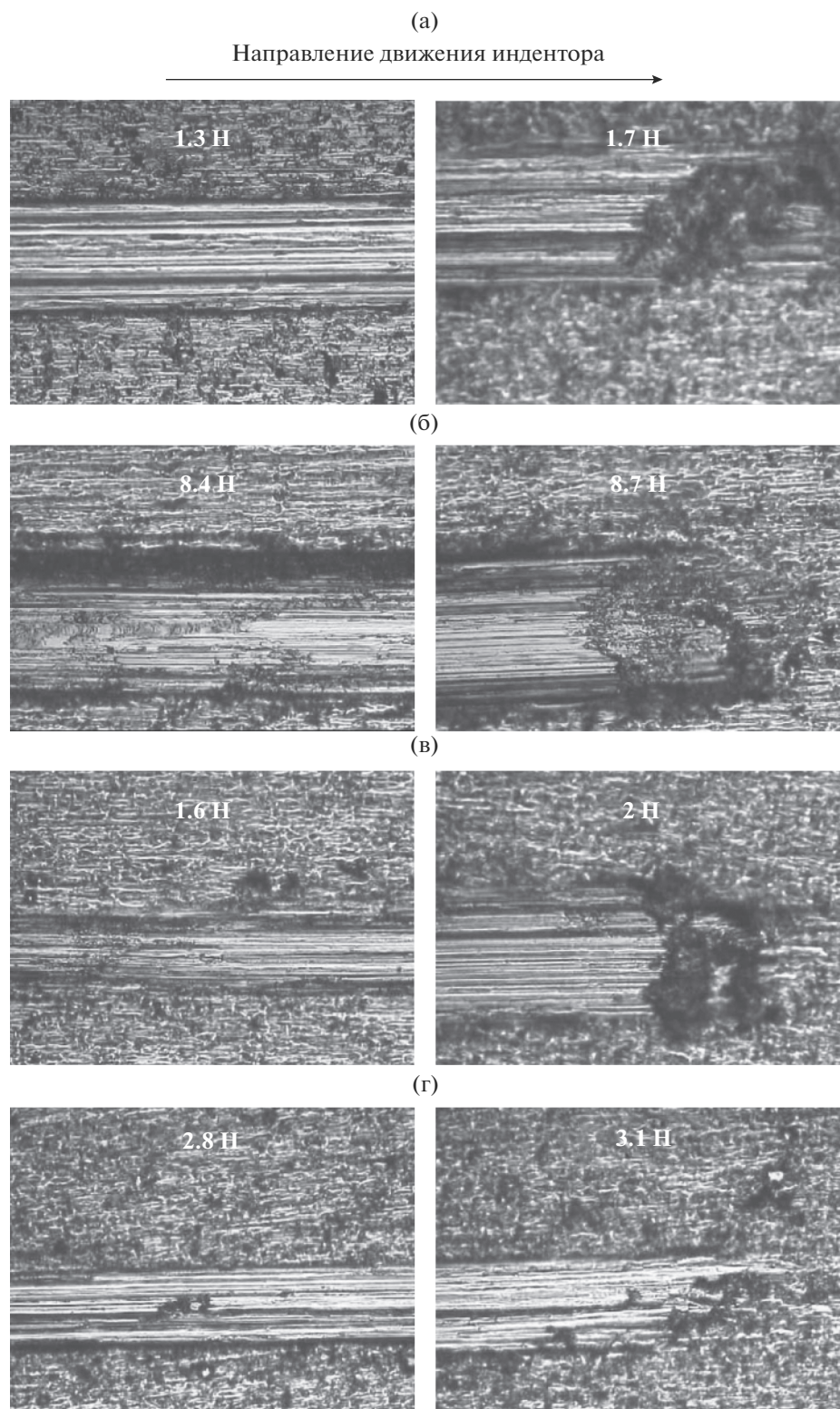


Рис. 3. Оптические изображения треков алмазного кантилевера при царапании покрытий TiN, осажденных методом ВДО на имплантированные титаном подложки из сплава Zr-% Nb. Числами на изображениях указана критическая нагрузка (в Н), приложенная к индентору: а – образец после ПИИИ титана и нанесения покрытия TiN; б – после обработки (а) и выдержки во льду морской воды при температуре -20°C в течение 24 ч; в – после обработки (а) и насыщения водородом методом Сиверста; г – после обработки (в) и выдержки во льду морской воды при температуре -20°C в течение 24 часов.

Оптические изображения треков (царапин) и соответствующие величины представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что наименьшая критическая нагрузка, необходимая для разрушения покрытия, потребовалась для исходного образца (не наводороженного и не замораживаемого) (рис. 3а). Из сравнения рис. 3а–3г видно, что исходное покрытие, прошедшее заморозку в морской воде, обладает наилучшей адгезией (критическая нагрузка равна 8.7 Н) в сравнении с остальными покрытиями, подвергнутыми различным вариантам обработки. Из сравнения рис. 3а–3г следует, что наводороживание исходного образца приводит к увеличению критической нагрузки от 1.7 до 2 Н, а дальнейшая заморозка наводороженного образца приводит к увеличению критической нагрузки от 2 до 3.1 Н.

Из описанного поведения критической нагрузки можно сделать вывод, что проведенная заморозка образцов во всех случаях приводит к увеличению адгезионной прочности покрытий. Этот вывод подтверждается рис. 2, по поводу которого следует сразу отметить, что нумерация кривых на рисунке и осей ординат согласованы и означают следующее: 1 – нагрузка индентора (Н); 2 – сила сопротивления (Н); 3 – коэффициент трения (безразмерная величина (Н/Н)); 4 – акустическая эмиссия (%). Оси абсцисс на рисунках: сверху – нагрузка (Н), снизу – длина царапины в миллиметрах. Поведением акустического сигнала (кривые 4) подтверждается сделанный выше вывод относительно увеличения адгезионной прочности покрытия: по ходу царапины сначала наблюдается поперечное растрескивание покрытия, а после достижения критической нагрузки сигнал соответствует контакту индентора с материалом подложки [9]. Отметим также, что после наводороживания исходного образца поперечных трещин в данном покрытии не наблюдается (см. рис. 2а с рис. 2в), что может быть связано с релаксацией внутренних напряжений в покрытии в присутствии водорода [10]. Аналогичные результаты по улучшению адгезионной прочности при пониженных температурах наблюдали в работе [11]. В этой работе изучали изменения адгезии пленок TiN на металлических подложках при низких температурах.

Улучшение адгезии при этом авторы [11] связывают с предпочтительной ориентацией кристаллитов в направлении (111) (из настоящей статьи, рис. 1, это также следует) и изменением относительного объема пленки и подложки в результате охлаждения образцов. Возникающая при этом разбалансировка напряжений и ее дальнейшая релаксация приводит к новому состоянию равновесия, характеризующемуся более плотной упаковкой кристаллитов, и, как следствие, к увеличению адгезионной прочности пленки. В рамках такой концепции может быть объяснен вытекающий из наших данных (рис. 2б–

2г) факт незначительного влияния насыщения водородом на величину адгезионной прочности (водород, как следует из рис. 1, не приводит к созданию новых фаз в пленке TiN).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования влияния насыщения водородом и условий Арктики на адгезию тонкопленочных покрытий TiN на сплаве Zr–1% Nb, полученные методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации из плазмы вакуумного дугового разряда титана и вакуумно-дугового осаждения из той же плазмы, позволяют сделать следующие выводы.

1. Вмораживание полученных образцов с покрытиями в арктический лед приводит к значительному (почти на порядок величины) увеличению адгезионной прочности покрытий, если они предварительно не насыщались водородом.

2. насыщение водородом исходных покрытий не оказывает значительного влияния на адгезионную прочность покрытий как в нормальных условиях, так и при вмороживании образцов с покрытиями в арктический лед на срок до 24 часов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование финансируется Государственной программой “Наука”, исследовательский проект 11.3683.2017/4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Tyurin Yu.I. u др.* // IOP. Conf. Series: Materials Science and Engineering 2015. V. 81. P. 012017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/81/1/012017>
2. *Ivanova S.V., Glagovskiy E.M., Khazov I.A., et al.* // Proc. IV Int. Conf. on Interaction of Hydrogen Isotopes with Structural Materials (Nizhny Novgorod), 2008. P. 51.
3. *Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., et al.* // Surface and Coating Technology. 2016. V. 308. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.111>
4. *Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Syrtanov M.S., et al.* // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 370. P. 142.
5. *Johansen O.A., Dontje J.H., Zenner R.L.D.* // Thin Solid Films. 1987. V. 153 (1–3). P. 75.
6. *Leoni M., Sadri P., Rossi S., Fedrizzi L., Massiani Y.* // Thin Solid Films. 1991. V. 345 (2). P. 263.
7. *Greene J.E., Sundgren J.E., Hultman L., Petrov I., Bergstrom D.B.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 2928.
8. *Tong L., Meng F., Wang L., Huang M.* // Proc. IV Int. Conf. on Vac. Technol. and Surf. Engineer. 2011. P. 235.
9. Электронное строение и свойства кислородсодержащих комплексных соединений и оксидных структур. 2012. 21с. // Электронный ресурс <https://pandia.ru/text/80/599/20996.php>
10. *Каушаров Е.Б.* // Формирование градиентных структур TiN/Ti/Zr–1Nb вакуумными ионно-

плазменными методами для защиты от проникновения водорода. Дис. ... канд. физ.-мат. наук: Томск, 2018. 111 с.

11. *Deng Ya, NieChao-yin, DingYing, Wei Li-dan, Zhou Xiao-gan, Li Ning // Transactions of Materials and Heat Treatment. 2012. V. 33. P. 107.*

Hydrogen Permeability and Adhesion of TiN/Ti Coatings on Zr–1% Nb Alloy Produced by Vacuum Ion-Plasma Methods

Le Zhang^{1,*}, N. N. Nikitenkov^{1,**}, V. S. Sypchenko¹, O. S. Korneva¹, E. B. Kashkarov¹, Yaomin Wang¹

¹*National Research Tomsk Polytechnic University, School of Nuclear Engineering, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: 304060488@qq.com*

***e-mail: nikitnikov@tpu.ru*

The TiN thin films were deposited on Zr–1% Nb by using vacuum-arc plasma in 2 steps. First, plasma-immersion ion implantation (PIII) of titanium was carried out in the Zr–1% Nb-surfaces and then without interrupting experiment, TiN was create by vacuum-arc deposition (VAD) method. The VAD and PIII modes for obtaining the most effective coating (for protecting the substrate from corrosion and hydrogen embrittlement) are previously determined. For the study of the mechanical properties of the obtained coatings in extreme conditions, a study of changes in the adhesion of coatings under Arctic conditions (at a temperature of –20°C, ice of seawater) and hydrogenation of samples was made. It was established that coatings frozen in the seawater ice for 24 hours, the samples of which were not previously saturated with hydrogen, have the best adhesive strength. The mechanism of the established effect is briefly discussed.

Keywords: zirconium alloy, titanium nitride, ion implantation, arc deposition, adhesion, seawater, Arctic, hydrogen.