

ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ TiCrNКомаров Ф.Ф.¹, Константинов С.В.¹, Стрельницкий В.Е.²¹ НИУ «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» БГУ, 220045
ул. Курчатова 7, г. Минск, Беларусь komarovF@bsu.by mymail3000@tut.by² Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт, 61108
ул. Академическая 1, г. Харьков, Украина

Усовершенствование атомных реакторов и интенсификация их работы вызывает необходимость разработки и создания новых радиационно-стойких материалов. Эффективным путём повышения радиационной стойкости материалов является создание большого числа стоков для точечных дефектов структуры, индуцируемых облучением. Наноструктурированный материал, обладающий большой интегральной протяжённостью границ зёрен, может обладать повышенной стойкостью к облучению [1-3]. В этой связи актуальной является разработка наноструктурированных радиационно-стойких нитридных покрытий.

Исследования проводились на образцах покрытий TiCrN, сформированных методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения на подложках из нержавеющей стали марки 12X17. Для нанесения покрытий были использованы катоды различного состава: 1) 80 масс. % Ti, 20 масс. % Cr; 2) 68 масс. % Ti, 32 масс. % Cr; 3) 58 масс. % Ti, 42 масс. % Cr. Толщина покрытий составила величину 2–4 мкм.

С целью изучения радиационной стойкости покрытия облучались на ускорителе лёгких ионов AN 2500 ионами гелия с энергией 500 кэВ, флюенсами от $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см². Далее проводился отжиг облучённых покрытий в атмосфере аргона при температуре 773 К, в течении 15 минут с целью смоделировать длительную эксплуатацию в ядерном реакторе. Элементный состав полученных покрытий анализировался методом спектроскопии резерфордского обратного рассеяния (RPO) ионов гелия. Структура исследовалась методом рентгеноструктурного и фазового анализа на дифрактометре ДРОН-3. Морфология поверхности изучалась оптической микроскопией, микрофотографии были получены цифровой камерой CANON. Были также проведены исследования структуры исходных и облучённых образцов на сканирующем электронном микроскопе Hitachi SU3400. Микротвёрдость покрытий TiCrN измеряли вдавливанием по методу восстановленного отпечатка по ГОСТ 9450-76. Износостойкость исходных и облучённых покрытий TiCrN исследовалась на машине трения, подробное описание которой можно найти в [4].

Методом RPO установлено, что элементы в покрытиях TiCrN распределены равномерно и однородно по толщине, градиенты концентраций отсутствуют. Не обнаружено содержания кислорода и прочих вредных примесей. Этот факт свидетельствует о высоком качестве полученных покрытий. По результатам RPO можно предположить, что титан и хром находятся в фазе нитрида и не образуют других фаз. По результатам предыдущих исследований установлена возможность проникновения азота в подложку при нанесении покрытий методами реактивного магнетронного напыления и сепарируемого вакуумно-дугового осаждения с образованием диффузионного слоя толщиной до 100 нм между подложкой и покрытием [4]. Наличие такого слоя способно значительно повысить адгезионную прочность сцепления покрытия с подложкой.

Обнаружено, что после облучения покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ сохраняют однофазную структуру при $x=0,68$ и $x=0,58$ и двухфазную структуру при $x=0,8$. Текстурированность покрытий TiCrN типа (110) также сохраняется после облучения во всех случаях. Обнаружено смещение пиков дифракции от ГЦК фазы покрытия (Ti, Cr)N (200), (Ti, Cr)N (220), (Ti, Cr)N (400) в область больших углов дифракции, что свидетельствует об уменьшении периода кристаллической решетки покрытия TiCrN.

Обнаружен также эффект уменьшения среднего размера кристаллитов покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Так при $x=0,8$ средний размер кристаллитов фазы (Ti, Cr)N после облучения

уменьшился на 12,5 нм с 19 нм до 6,5 нм, при $x=0,68$ уменьшился на 5,3 нм с 16 нм до 10,7 нм, при $x=0,58$ уменьшился на 2,4 нм с 13 нм до 10,6 нм.

Наблюдающееся уменьшение среднего размера кристаллитов покрытий TiCrN после облучения ионами гелия может быть связано с увеличением объема аморфной межкристаллитной прослойки в структуре покрытия за счет накопления в ней мигрировавших из объема кристаллита радиационно-индуцированных дефектов – так же, как и в случае покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, (TiHfZrVNb)N, изученных ранее [5-7]. Это подтверждает эффективность границ кристаллитов как стоков для радиационно-индуцированных дефектов. Подобных зависимостей в предыдущих исследованиях в литературе не найдено. Результаты рентгеноструктурного и фазового анализа наноструктурированных покрытий TiCrN после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² свидетельствуют в пользу их радиационной стойкости и фазовой стабильности.

Облучение наноструктурированных покрытий Ti_xCr_{1-x}N всех составов ионами гелия с энергией 500 кэВ слабо сказывается на их микротвердости до флюенса $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², как это видно из рисунка 1.

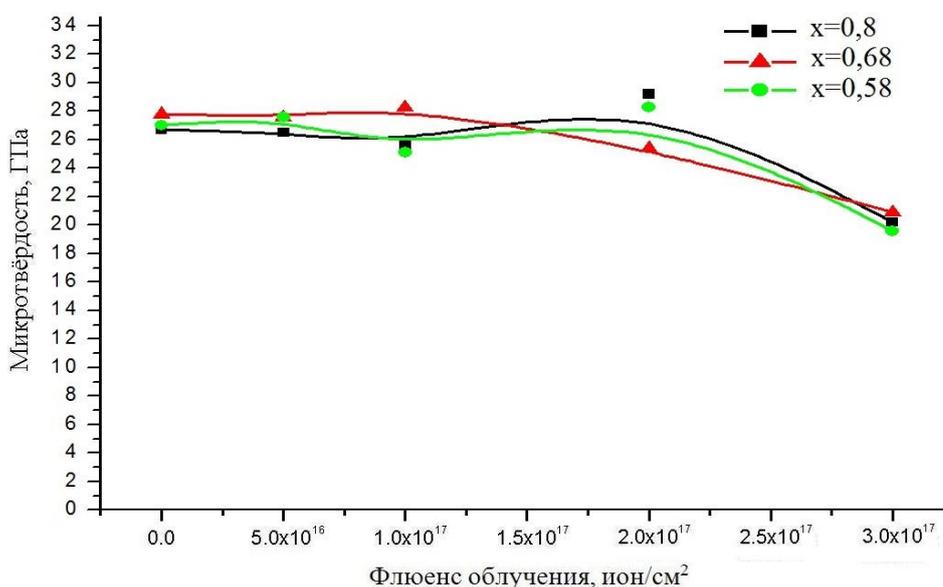


Рисунок 1 – Микротвердость покрытий Ti_xCr_{1-x}N $0,8 \geq x \geq 0,58$ после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ

До данного флюенса облучения изменения значений микротвердости не превышают 1-1,5 ГПа. При флюенсе облучения $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² покрытия Ti_xCr_{1-x}N с $x=0,8$ и $x=0,58$ упрочняются на 3,2-3,5 ГПа, покрытие с $x=0,68$ разупрочняется на 3 ГПа. При флюенсе облучения равном $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² наноструктурированные покрытия Ti_xCr_{1-x}N всех составов разупрочняются до величины микротвердости 20-20,5 ГПа. Замечено, что элементный состав при изменении x от 0,58 до 0,8 слабо влияет на характер изменения микротвердости покрытий Ti_xCr_{1-x}N после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² – $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Следует отметить, что изменение микротвердости покрытий TiCrN после облучения происходит в меньшем диапазоне величин, чем в случае покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, (TiHfZrVNb)N [5-7].

Наименьший массовый износ наблюдается у покрытия Ti_xCr_{1-x}N при $x=0,58$ – 0,46 мкг, при $x=0,8$ он равен 0,58 мкг, при $x=0,68$ – 0,56 мкг. Относительный коэффициент трения покрытий Ti_xCr_{1-x}N варьируется в диапазоне 0,2-0,4 и уменьшается в увеличении концентрации хрома от $x=0,8$ до $x=0,58$. Обнаружено, что после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² массовый износ покрытий при тех же условиях трения увеличивается с 0,58 мкг до 0,87 мкг при $x=0,8$, с 0,56 мкг до 1,07 мкг при $x=0,68$, с 0,46 мкг до 0,86 мкг при $x=0,58$.

Заключение. Установлено, что облучение наноструктурированных покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ в диапазоне составов $0,8 \leq x \leq 0,58$ ионами гелия с энергией 500 кэВ не приводит к заметным структурно-фазовым изменениям и разупрочнению до флюенса $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Указанный флюенс ионов гелия является критическим и достаточным для начала процесса разрушения наноструктурированных покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ до глубины локализации максимума имплантированной примеси и сгенерированных радиационных дефектов. Обнаружено, что облучение в диапазоне флюенсов $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² – $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² не приводит к фазовой сегрегации твердого раствора (Ti Cr)N, выделения новых фаз отсутствуют, микроблистеринг также не зафиксирован. Облучение с последующим отжигом приводят к уменьшению среднего размера кристаллитов покрытий от 13-19 нм до 6,5-10,6 нм. Облучение наноструктурированных покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ всех составов ионами гелия с энергией 500 кэВ слабо сказывается на их микротвердости до флюенса $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Установлено увеличение массового износа покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ с увеличением флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ. Таким образом, наноструктурированное покрытие $Ti_xCr_{1-x}N$ при $0,58 \leq x \leq 0,8$ демонстрирует высокую радиационную стойкость и перспективно для применения на оболочках ТВЭЛов ядерных реакторов.

Список литературы

1. Р.А. Андриевский. // Нанообзоры. – 2011. – Т. 6. – № 5-6. – С. 34-42.
2. Р.А. Андриевский. // Успехи физических наук. – 2014. – Т. 184. – № 10. – С. 1017-1032.
3. T.D. Shen. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2008. – V. 266. – P. 921-925.
4. F.F. Komarov, V.M. Konstantinov, A.V. Kovalchuk, S.V. Konstantinov, H.A. Tkachenko. // Wear. – 2016. – V. 352-353. – P. 92-101.
5. Ф.Ф. Комаров, С.В. Константинов, В.Е. Стрельницкий. // Доклады НАН Беларуси. – 2014. – Т. 58, – № 6. – С. 22-27.
6. F.F. Komarov, A.D. Pogrebnyak, S.V. Konstantinov. // Technical Physics. – 2015. – V. 60. – №. 10. – P. 1519-1524.
7. Ф.Ф. Комаров, С.В. Константинов, В.Е. Стрельницкий, В.В. Пилько. // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – № 5 – С. 57-63.