

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный Исследовательский Томский
политехнический университет»

На правах рукописи

Кашкаров Егор Борисович

**ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУР TiN/Ti/Zr-1Nb
ВАКУУМНЫМИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ ДЛЯ
ЗАЩИТЫ ОТ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДОРОДА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, с.н.с.

Никитенков Николай Николаевич

ТОМСК – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. КОРРОЗИЯ И ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ.....	14
1.1. Взаимодействие водорода с цирконием.....	14
1.1.1. Фазовая диаграмма состояний Zr-H.....	16
1.1.2. Диаграмма равновесных состояний сплавов системы Zr-Nb.....	19
1.1.3. Сорбция водорода	21
1.1.4. Коррозия.....	22
1.1.5. Деградация механических свойств	26
1.2. Методы защиты от коррозии и водородного охрупчивания.	28
1.2.1. Оптимизация состава и разработка новых сплавов.....	28
1.2.2. Защитные покрытия и модифицирование поверхности	31
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	38
2.1. Объект исследования	38
2.2. Формирование градиентных структур ионно-плазменными методами.....	38
2.3. Насыщение водородом из газовой фазы	41
2.4. Атомно-силовая микроскопия.....	42
2.5. Сканирующая электронная микроскопия.....	43
2.6. Измерение концентрации водорода.....	43
2.7. Оптическая спектрометрия высокочастотного тлеющего разряда	43
2.8. Рентгеноструктурный анализ.....	45
2.9. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	45
2.10. Позитронная спектроскопия	46
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ОСАЖДЕНИЯ ТИТАНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110.....	49
3.1. Влияние параметров ионной имплантации на морфологические изменения поверхности сплава Э110	49
3.1.1. Влияние потенциала смещения на морфологию поверхности	49

3.1.2. Влияние длительности ПИИИ на морфологию поверхности	53
3.2. Влияние параметров ионной обработки на структуру, состав и распределение титана по глубине сплава Э110.....	56
3.3. Микроструктура и валентное состояние атомов на поверхности.....	61
3.4. Выводы.....	64
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ, СОРБЦИЮ И ЗАХВАТ ВОДОРОДА СПЛАВОМ Э110	66
4.1. Влияние параметров ионной имплантации и осаждения титана на кинетику поглощения водорода циркониевым сплавом.....	66
4.2. Влияние микрокапельной фракции на поверхности сплава на кинетику наводороживания и механические свойства циркониевого сплава.....	72
4.3. Эволюция дефектной структуры сплава после ионной имплантации и наводороживания.....	79
4.4. Влияние оксидирования в воздушной атмосфере на коррозионную стойкость сплава.....	90
4.5. Выводы.....	97
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ TiN/Э110 И TiN/Ti/Э110.....	99
5.1. Кинетика наводороживания и термическая стойкость циркониевого сплава Э110 с покрытиями TiN и TiN/Ti.....	100
5.2. Закономерности сорбции и захвата водорода циркониевым сплавом с градиентной структурой TiN/Ti/Э110	105
5.3. Адгезионная прочность и термическая стойкость систем TiN/Ti/Э110....	111
5.4. Физико-механические свойства покрытий TiN и TiN/Ti.....	113
5.5. Трибологические свойства систем TiN/Ti/Э110.....	115
5.6. Выводы	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Сплавы на основе циркония, являются важным конструкционным и функциональным материалом ядерной энергетики ввиду низкого сечения поглощения тепловых нейтронов, высокой коррозионной стойкости и хорошим механическим свойствам. В частности, из циркониевых сплавов изготавливаются оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), дистанцирующие решетки, каналы и др. В процессе эксплуатации реакторов циркониевые сплавы подвержены коррозии и водородному охрупчиванию. Последнее приводит к деградации механических свойств сплава вследствие образования гидридов, имеющих более низкую плотность и пластичность. Одними из перспективных методов защиты циркониевых сплавов от коррозии и проникновения водорода являются модифицирование поверхности пучками заряженных частиц и осаждение защитных покрытий. Покрытия нитрида титана (TiN), в свою очередь, обладают низкой водородопроницаемостью и являются перспективными для защиты циркониевых сплавов от коррозии [1]. Кроме того, покрытия TiN обладают высокой износостойкостью, что благоприятно сказывается и на подложку из сплавов циркония [2]. Хотя покрытие TiN является барьерным, оно не может обеспечивать эффективный захват диффундирующего водорода. В то же время, различия коэффициентов термического расширения (КТР) покрытия и подложки могут приводить к ухудшению адгезионных свойств и трещиностойкости покрытия. Для повышения адгезионных свойств покрытия TiN, разрабатываются различные методы, в частности формирование переходных слоев [3, 4], обладающих промежуточным значением КТР и низким сечением поглощения тепловых нейтронов. Формирование переходного слоя, в частности из титана, может обеспечивать самозалечивание покрытия TiN при образовании трещин или механическом повреждении [5]. Таким образом, формирование градиентной структуры на поверхности сплава, обеспечивающей барьерные свойства по отношению к

проникновению водорода, а также высокую адгезию и трещиностойкость покрытия, является важной и актуальной задачей.

В настоящей работе для формирования градиентных структур на поверхности сплава предлагается использование методов плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) и осаждения из плазмы вакуумно-дугового разряда (ВДО), и магнетронным распылением (МР). Указанные методы получили широкое применение в различных отраслях промышленности для модифицирования поверхности материалов и придания им функциональных свойств.

Несмотря на широкое практическое применение названных материалов и методов, остаются не изученными или слабо изученными физические механизмы, приводящие в некоторых случаях к хорошим практическим результатам (снижение наводороживания, повышение физико-механических свойств и др.). Понятно, что число таких результатов значительно возрастет, если будут понятны механизмы взаимодействия водорода, как с модифицированной поверхностью циркониевого сплава, так и с разрабатываемыми покрытиями, что приведет к возможности прогнозирования их защитных и эксплуатационных свойств.

Таким образом, настоящая диссертационная работа посвящена формированию функциональных градиентных структур на поверхности циркониевых сплавов при комплексном ионно-плазменном модифицировании, а также изучению механизмов взаимодействия водорода с данной структурой, и анализу физико-механических свойств и водородопроницаемости приповерхностных слоев, сформированных при ПИИИ титана и осаждении нитрида титана. Исследования проводились с прицелом на использование их результатов для разработки способов защиты сплава Э110 от водородного охрупчивания в условиях его эксплуатации в качестве оболочек ТВЭЛов.

Степень разработанности темы исследований. На сегодняшний день выполнено значительное количество работ, посвященных исследованию взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами, а также разработке методов и способов защиты циркониевых сплавов от коррозии и водородного охрупчивания. Значительный вклад в изучение данной проблемы внесли научные коллективы под руководством Калина Б.А., Чернова И.И., Беграмбекова Л.Б., Никулина С.А., Маркелова В.А., Воеводина В.Н., Чернова И.П., Тюрина Ю.И., Лидера А.М., A. Motta, M. Tupin, F. Khatkhatay, R.N Singh, K.V. Mani Krishna, J.C. Brachet, и многих других. В опубликованных работах проведены исследования процессов наводороживания циркониевых сплавов в зависимости от методов и параметров насыщения водородом, изучено влияние различных легирующих элементов на коррозию и водородное охрупчивание циркониевых сплавов, разработаны новые и перспективные сплавы для использования в реакторах, проведена оценка коррозионной стойкости циркониевых сплавов с различными защитными покрытиями (Cr, Ti, TiN, CrN, ZrN, TiAlN, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ и др.) и модифицированными слоями. Тем не менее, в литературе отсутствуют исследования влияния градиентных структур на поверхности сплава, сформированных при ионной имплантации титана и осаждении покрытий нитрида титана, на сорбцию и захват водорода, а также на физико-механические свойства поверхности и коррозионную стойкость сплава. Кроме того, в литературе мало внимания уделяется механизмам взаимодействия водорода со сформированными слоями и покрытиями, что является важным при разработке слоев, обеспечивающих барьерные свойства от проникновения водорода.

Цель диссертационной работы: установление закономерностей формирования водородонепроницаемых градиентных структур на поверхности циркониевого сплава Э110 вакуумными ионно-плазменными методами.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Установить параметры ионной обработки поверхности и осаждения покрытия TiN на поверхность сплава Э110, необходимых для получения градиентных структур (слоёв) (TiN/Ti/Э110).

2. Изучить морфологию и состав сформированного градиентного слоя, а также его защитные, от проникновения водорода, свойства.

3. Установить закономерности осаждения покрытий нитрида титана на кинетику поглощения и захват водорода сплавом Э110 с поверхностным модифицированным слоем.

4. Предложить новые представления (модель) захвата водорода полученной градиентной структурой.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Установлены величины параметров плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана в циркониевый сплав Э110, необходимые для создания модифицированного слоя, с морфологией и структурой, обеспечивающими снижение проникновения водорода в ~30 раз.

2. Выявлены закономерности сорбции и захвата водорода в титансодержащем модифицированном слое, сформированном методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации, заключающиеся в расходовании сорбируемого водорода на частичное восстановление диоксида титана TiO₂ в поверхностном наноструктурированном слое, а также в захвате водорода дефектным слоем с образованием водород-вакансионных комплексов.

3. Установлены закономерности сорбции водорода при газофазном наводороживании сплава Э110 с покрытиями TiN, осажденными на модифицированный титансодержащий слой методами магнетронного распыления и вакуумно-дугового осаждения, обусловленные снижением

скорости диффузии водорода через покрытие TiN и захватом водорода в титансодержащем модифицированном слое.

4. Разработан способ формирования градиентной поверхностной структуры «покрытие TiN-модифицированный титансодержащий слой (TiN/Ti/Э110)» обеспечивающий: а) снижение скорости сорбции водорода сплавом Э110 более, чем в 60 раз; б) захват диффундирующего водорода; в) стойкость покрытия в условиях термического циклирования до 800 °С.

Теоретическая значимость работы. Результаты, представленные в работе, вносят вклад в развитие физики поверхности и тонких плёнок, и имеют фундаментальный характер. Установлены закономерности формирования градиентного модифицированного титансодержащего слоя при плазменно-иммерсионной ионной имплантации и осаждении титана из плазмы дугового разряда и магнетронной.

Практическая значимость работы заключается в установлении режимов ПИИИ титана в циркониевый сплав Э110, с последующим осаждением покрытий нитрида титана, позволяющих существенно улучшить механические и трибологические свойства (повысить твердость в ~10 раз, модуль Юнга в ~2,5 раза, снизить коэффициент трения в ~2,5 раза) приповерхностных слоев и снизить скорость сорбции водорода в десятки раз (более чем в 60). Разработан способ формирования градиентной системы TiN/Ti/Э110, обеспечивающей защитные от проникновения водорода свойства, который может быть взят за основу для разработки технологии защиты конструктивных элементов, изготовленных из циркониевых сплавов.

Методология и методы исследования. Суть методологии состоит в использовании большого набора взаимодополняющих экспериментальных методов и создании, на основе полученных экспериментальных результатов, новых представлений о физических процессах. В качестве объекта исследования использовались образцы из циркониевого сплава Э110

(Zr1%Nb). Формирование градиентных поверхностных структур осуществлялось методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана и осаждения покрытий нитрида титана методами магнетронного распыления и вакуумно-дугового осаждения на установке «Радуга-Спектр».

В диссертационной работе применялись следующие методы исследования физико-химических свойств: сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, оптическая спектрометрия плазмы тлеющего разряда, позитронная спектроскопия; а также методы исследования механических характеристик (твердость, модуль Юнга, износостойкость).

Газофазное наводороживание осуществлялось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller. Определение концентрации водорода производилось на анализаторе водорода RHEN602.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Модифицированный титансодержащий слой, сформированный на поверхности сплава Э110 методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана из плазмы дугового разряда, характеризуется: а) градиентным распределением титана по глубине от поверхности; б) поверхностным наноструктурированным (размер зерна ~50–100 нм) слоем, содержащим преимущественно соединения TiO_2 и ZrO_2 ; в) барьерными свойствами по отношению к водороду: снижением скорости сорбции водорода сплавом в ~30 раз при толщине слоя ~250 нм.

2. Градиентная поверхностная структура $TiN/Ti/Э110$ толщиной ~800 нм, сформированная методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана и осаждения нитрида титана из плазмы дугового или магнетронного разряда, обладает стойкостью в условиях термического циклирования в вакууме до 800 °С и обеспечивает снижение скорости

сорбции водорода сплавом Э110 более, чем в 60 раз при газофазном наводороживании при температуре 400 °С и давлении водорода 2 атм.

3. Газофазное наводороживание циркониевого сплава Э110 с модифицированным градиентным титансодержащим слоем сопровождается частичным восстановлением TiO_2 в поверхностном защитном оксидном слое, состоящим из соединений TiO_2 и ZrO_2 , и захватом водорода дефектным слоем с образованием водород-вакансионных комплексов.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, использованием современных методов исследования, большим объемом экспериментальных данных и их статистической обработкой, сопоставлением установленных в работе закономерностей с результатами, полученными другими исследователями.

Личный вклад состоит в постановке задачи, написании обзоров по главам диссертации, в разработке и создании градиентных функциональных систем $TiN/Ti/Э110$ на установке «Радуга спектр»; в проведении всех экспериментальных исследований лично, либо в составе научного коллектива, обработке результатов исследований; в самостоятельном написании и сопровождении опубликования большинства статей по теме диссертации.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на ведущих международных и российских конференциях: Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2012, 2014, 2017; VII Международная научно-практическая конференция «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине», Томск, Россия, 2015; XXII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью», Москва, Россия, 2015; XI Международная научная конференция «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических

материалах», Томск, Россия, 2015; 12th International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications, Томск, Россия, 2015; Международная школа-конференция «Saint Petersburg OPEN 2016», Санкт-Петербург, Россия, 2016; 43rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San-Diego, USA, 2016; 20th International Vacuum Congress, Busan, Korea, 2016; 54-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2016, Новосибирск, Россия, 2016; XLVI Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, Россия, 2016; XXIII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью», Москва, Россия, 2017.

Публикации. Результаты диссертационной работы изложены в 20 научных публикациях, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 14 статей в журналах, входящих в базы данных SCOPUS и Web of Science (в том числе 6 статей в журналах I и II квартилей).

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ по теме «Разработка защитного покрытия на основе нитрида титана для снижения водородопроницаемости циркониевого сплава Zr-1%Nb» в 2016-2017 гг.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем диссертации составляет 138 страниц, включая 60 рисунков, 18 таблиц, 183 библиографических источника.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены основные вопросы, касающиеся коррозии и водородного охрупчивания циркониевых сплавов. Особое внимание уделено механизмам взаимодействия водорода с цирконием, а также роли водорода в процессах коррозии циркониевых сплавов. Рассмотрены методы обработки поверхности циркониевых сплавов, включающие ионно-плазменное

осаждение покрытий и пучково-плазменные методы модифицирования поверхности. Также рассмотрено влияние различных легирующих примесей на коррозионную стойкость сплавов и их механические свойства. Проанализированы основные результаты, достигнутые исследователями в области разработки покрытий для защиты циркониевых сплавов от коррозии и проникновения водорода. Проведенный анализ литературы дает основание утверждать, что предложенные в работе ионно-плазменные технологии и покрытия являются перспективными для защиты циркониевых сплавов, а комплексный подход, основанный на формировании градиентной структуры, является новым.

Во второй главе представлены материалы и методы исследования, описание экспериментального оборудования, методы и режимы осаждения покрытий и ионной имплантации, приведено описание методик экспериментальных исследований.

В третьей главе приведены результаты исследований влияния плазменно-иммерсионной ионной имплантации и осаждения титана на структуру, состав и морфологию поверхности циркониевого сплава Э110. Выявлены основные закономерности изменения морфологии поверхности и распределения элементов в приповерхностном слое в зависимости от напряжения смещения и длительности обработки.

Четвертая глава посвящена изучению сорбции и захвата водорода в титансодержащем модифицированном слое, сформированной методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана. Выявлены механизмы взаимодействия водорода с поверхностным наноструктурированным слоем, состоящим из оксидов титана и циркония. Установлено влияние сформированных на поверхности оксидных соединений на кинетику сорбции водорода циркониевым сплавом с поверхностным модифицированным слоем. На основе данных о распределении по глубине модифицированного слоя водорода, элементного и

химического состава и дефектов, предложена феноменологическая модель механизмов взаимодействия водорода с модифицированным слоем.

В пятой главе проведен сравнительный анализ защитных, от проникновения водорода, свойств покрытий TiN, осажденных методами магнетронного распыления и вакуумно-дугового осаждения. Приведены результаты по повышению стойкости покрытий TiN в условиях термического циклирования, а также результаты исследования физико-механических и трибологических свойств формируемых покрытий и систем.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н., с.н.с. Н.Н. Никитенкову за предложенную тему, участие в обсуждении полученных результатов, поддержку и помощь в подготовке диссертационной работы; д.т.н. А.М. Лидеру за помощь в проведении ряда исследований, консультации и обсуждение результатов; коллегам: М.С. Сыртанову и А.Н. Сутыгиной за помощь в проведении структурных исследований и подготовке образцов; В.Н. Кудиярову за помощь в проведении экспериментов по насыщению водородом; Р.С. Лаптеву и Ю.С. Бордулеву за помощь в проведении исследований дефектной структуры методом позитронной спектроскопии; а также Н.С. Пушилиной и Е.Н. Степановой за поддержку, консультации и обсуждение результатов.

ГЛАВА 1. КОРРОЗИЯ И ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

1.1. Взаимодействие водорода с цирконием

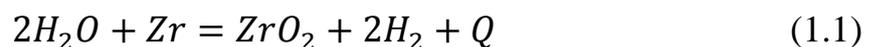
Исследование систем металл-водород имеет ряд специфических особенностей, связанных с характером взаимодействия атомов водорода с металлами. Эти особенности связаны с высокой подвижностью водорода в металлах и его высокой реакционной способностью – возможностью образования сложных комплексов с вакансиями, примесными атомами, а также собственными междоузельными атомами металла. В процессе механического, термического, радиационного, или электромагнитного воздействия проявляются особенности в изменении содержания водорода, дефектов и примесных атомов [6, 7].

Водород в металлах может находиться в виде твердого раствора или гидридов, может быть захвачен дефектами или входить в составе гидроокиси $Me(OH)_n$ или воды, адсорбированной поверхностью. Поверхность металлов при обычных условиях покрыта адсорбированным из окружающей среды полимолекулярным слоем воды. Особенно велика сила сцепления воды в микротрещинах за счет вандерваальсовских сил. Концентрация водорода в образцах с развитой поверхностью, как правило, значительно выше (на 1–3 порядка) в сравнении с образцами с гладкой поверхностью. При этом, некоторые металлы (например, цирконий) практически не образуют соединений $Me(OH)_n$ [8].

В металлах, в том числе и в цирконии, водород диссоциирует на поверхности и диффундирует в объем в виде протонов. Атомы водорода в металле даже под влиянием сравнительно слабого электрического поля перемещаются в сторону катода [6]. Ввиду того, что размер протонов гораздо меньше размера атомов, диффузия водорода в металлах протекает чрезвычайно быстро.

При попадании водорода вглубь металла происходит его ионизация, которая может иметь различный характер. Атом водорода может ионизироваться до положительно заряженного иона (протона), который проникает в решетку металла без нарушения ее структуры, при этом сохраняются тип кристаллической решетки и металлические свойства [9]. В другом случае, атом водорода может ионизироваться до отрицательно заряженного иона H^- с последующим образованием химического соединения с ионным типом связи, обладающего отличной от металла кристаллической решеткой, что приводит к потере металлических свойств.

Во время эксплуатации ядерных реакторов, под действием высокого давления и температуры, помимо радиационного облучения и окисления, протекают процессы наводороживания циркониевых сплавов. В свою очередь, проникающий водород может выделяться в результате радиолиза теплоносителя, находиться в теплоносителе растворенном виде, или содержаться в топливных таблетках [10]. Водород может также выделяться в результате пароциркониевой реакции при взаимодействии паров воды с цирконием:



Такая реакция протекает при температуре свыше 861 °С и развивается стремительно при температурах свыше 1100-1200 °С. Так, в результате аварии с потерей теплоносителя на станции Фукусима-1 в 2011 году, разогрев оболочек тепловыделяющих элементов свыше 1200 °С привел к резкому увеличению содержания водорода в активной зоне, последнее к взрывам водорода на энергоблоках и усугублению развития аварии [11].

Охрупчивание циркониевых сплавов является одной из главных причин деградации физико-механических свойств оболочек ТВЭЛов легководных ядерных реакторов типа ВВЭР. Охрупчивание циркониевых сплавов происходит в результате окисления и сопровождающегося поглощения водорода. На поверхности оболочек ТВЭЛов формируется оксидная пленка,

которая до определенного момента снижает скорость коррозии и проникновение водорода в циркониевые сплавы. Однако оксидная пленка может разрушаться при механических повреждениях, вызванных воздействием частиц в теплоносителе и продуктов коррозии, механическом износе при вибрациях ТВЭЛов о дистанцирующие решетки, под действием высоких температур и др. Нарушение сплошности и преждевременное разрушение оксидной пленки также может быть вызвано в результате накопления водорода в конструкционных изделиях в процессе их изготовления. Помимо этого, негативный эффект на высокотемпературное разрушение оксидной пленки могут оказывать примеси Mg, Ca, Al, F и Nb [12, 13].

1.1.1. Фазовая диаграмма состояний Zr-H

В настоящее время известны фазовые диаграммы для большинства систем металл–водород. Диаграмма фазовых состояний системы Zr–H представлена на рисунке 1.1. Принято считать равновесными четыре фазы: твердый раствор водорода в гексагональном плотноупакованном α -Zr; твердый раствор водорода в объемно-центрированной кубической высокотемпературной фазе β -Zr; нестехиометрический дигидрид δ -ZrH_{2-y} с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой; а также дигидрид ϵ -ZrH_{2-x} с тетрагональной (ГЦТ) решеткой. Область гомогенности ϵ фазы простирается вплоть до стехиометрического состава (H/Zr = 2) [14]. ϵ -фаза образуется из δ -фазы при мартенситном превращении δ -гидрида. Высокотемпературная фаза β -Zr находится в эвтектоидном равновесии с α -Zr(H) и δ -ZrH_{2-y} в точке с координатами $T = 547$ °C и $x = 0,5$. При определенных условиях может образовываться метастабильная γ -фаза с тетрагональной (ГЦТ, $c/a > 1$) решеткой. γ -фаза переходит в $\alpha + \delta$ с повышением температуры до 255 °C [15].

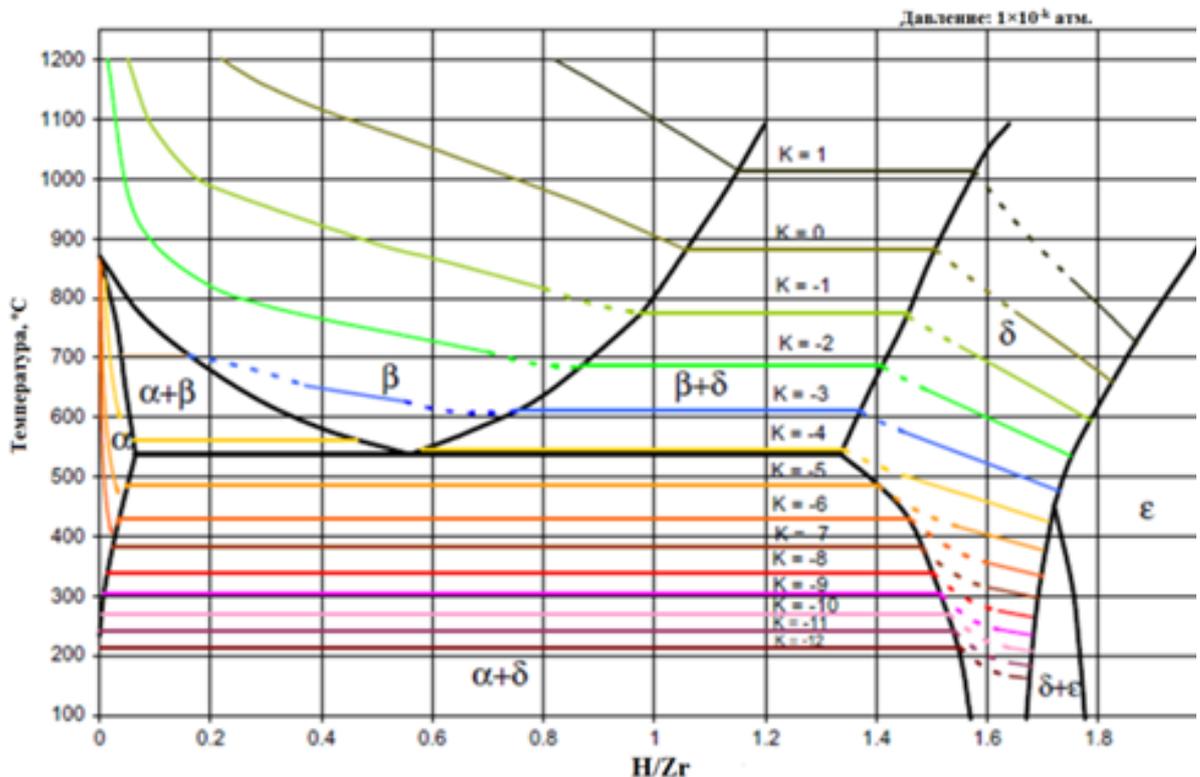


Рисунок 1.1 – Диаграмма фазовых состояний в системе цирконий-водород [15].

Легирующие элементы и примеси можно разделить на α - и β -стабилизаторы в зависимости от их влияния на полиморфные превращения в цирконии. Водород относится к сильным β -стабилизаторам, ввиду чего температура $\alpha \rightarrow \beta$ превращения уменьшается от 863 °С для нелегированного циркония до ~547 °С с повышением концентрации водорода до ~6 ат.%

При температуре несколько ниже температуры $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, насыщении циркония водородом приводит к концентрационному превращению, которое заключается в переходе от однофазной α -области в двухфазную ($\alpha + \beta$) область и последующим переходом в β область с увеличением концентрации водорода [16].

Термическая растворимость водорода в α -фазе циркония при температуре эвтектидного превращения очень низкая (составляет ~6 ат.% или 600 ppm). С понижением температуры термическая растворимость водорода резко снижается и составляет не более 1 ppm при комнатной температуре. В высокотемпературной β -фазе циркония растворяется вплоть до ~ 50 ат.% водорода [17].

Водород в металлах может находиться в различных состояниях: в твердом состоянии, в форме гидридов и в газообразном виде в порах [18]. Твердые растворы водорода в цирконии относятся к категории фаз внедрения, т.е. к растворам, в которых атомы водорода размещаются в междоузлиях решетки Zr [19]. Данные растворы водорода принято обозначать $[H]_{\alpha}$ и $[H]_{\beta}$ для фазы α -Zr и β -Zr соответственно [20].

В ГПУ-, ОЦК- и ГЦК-металлах имеется два типа пустот: октаэдрические и тетраэдрические. Плотноупакованные решетки содержат одну октаэдрическую и две тетраэдрических пустоты на каждый атом, а ОЦК-решетка содержит три октаэдрических и шесть тетраэдрических пустот на каждый атом [21, 22]. Также существует ряд предположений того, как атомы водорода расположены в металле. Самый простой – геометрический критерий, характеризующийся зависимостью координационного окружения от отношения R_H/R_M (R_H , R_M – радиусы атомов водорода и металла) [23]. В соответствии с работой [24], при $0,41 \leq R_H/R_M \leq 0,73$ преимущественно заполняются октаэдрические пустоты, в то время как при $0,22 \leq R_H/R_M \leq 0,41$ процесс насыщения металла водородом начинается с заполнения тетраэдрических пустот.

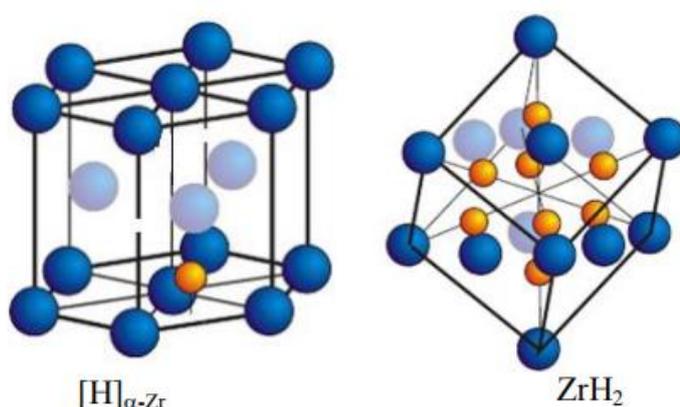


Рисунок 1.2 – Твердый раствор водорода в α -Zr (слева), дигидрид циркония (справа) [25, 26].

Таким образом, в α -Zr следует ожидать заполнения атомами водорода тетраэдрических пустот. Методом нейтронографического исследования было установлено, что как в твердом растворе α -Zr, так и в β -Zr, а также в ГЦК

(ГЦТ)-гидридах циркония водород занимает только тетраэдрические позиции (рис. 1.2) [25, 26].

Существует ряд принципов растворения водорода в металлах, согласно которым:

- размер пустот должен превышать 0,037...0,040 нм [27, 28];
- в структурах, всех исследованных до настоящего времени гидридов металлов, реализуется принцип «одна кристаллографическая пустота в структуре металлической фазы – один атом водорода» [24];
- в металлогидридах вследствие эффекта блокирования образования связей Н-Н атомы водорода не могут находиться на расстояниях, меньших 0,21 нм [29].

1.1.2. Диаграмма равновесных состояний сплавов системы Zr-Nb

На рисунке 1.3 показана фазовая диаграмма состояний системы Zr-Nb при атмосферном давлении [30]. В таблице 1.1 более подробно указаны обозначения фаз и некоторые их свойства. Из фазовой диаграммы видно, что при высоких температурах имеется однофазная β -область с неограниченной взаимной растворимостью $\beta\text{-Zr} \Leftrightarrow \beta\text{-Nb}$. В интервале от 19 до 91 ат.% Nb при охлаждении из β -области происходит расслоение β -фазы на две кубические фазы (ОЦК), одна из которых обогащена цирконием, а другая – ниобием (область с куполом при 988 °С).

Растворимость ниобия в $\alpha\text{-Zr}$ составляет 0,6 масс.% при температуре монотектоидного превращения и примерно 0,2-0,3 масс.% при комнатной температуре. Поэтому в сплавах с содержанием ниобия более 0,3 масс.%, помимо α -фазы циркония также наблюдаются выпадения $\beta\text{-Nb}$, что также характерно для реакторных сплавов Э110 (Zr-1%Nb), Э125 (Zr-2,5%Nb) и др. Ниобий также является бета-стабилизатором, что приводит к снижению температуры полиморфного превращения $\alpha\text{-Zr} \Leftrightarrow \beta\text{-Zr}$ с 863 °С до 620 °С при содержании ниобия свыше 0,6 масс.%.

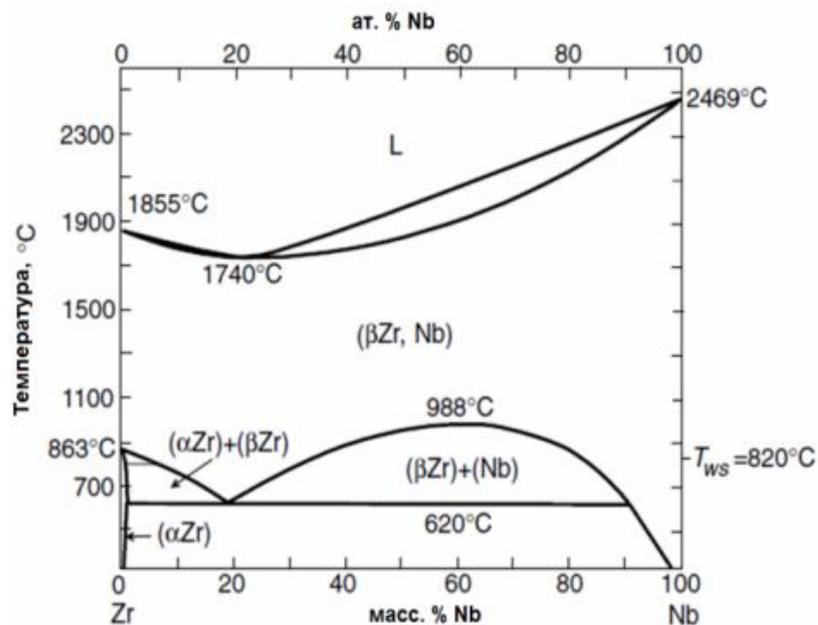


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояний Zr-Nb с границами объемных фазовых превращений [30].

Наряду с равновесными фазовыми состояниями в сплавах Zr-Nb реализуется и ряд неравновесных превращений с формированием метастабильных фазовых состояний. Так, в работах [31, 32] было показано, что при содержании Nb от 7 до 17 масс.% возможны неравновесные превращения из β – фазы в ω – фазу ($\beta \rightarrow \omega$), а при содержании ниобия от 0 до 7 % при быстром охлаждении (закалке) мартенситное превращение $\beta \rightarrow \alpha'$. При охлаждении до комнатной температуры сплавы циркония с содержанием ниобия, близким к монотектоидному, могут сохраняться в β – состоянии (метастабильное).

Таблица 1.1 Равновесные фазы системы Zr-Nb [33, 34].

Обозначение		Основные характеристики
Zr	$\alpha - Zr$	Низкотемпературное состояние Zr, ГПУ-решетка. Температура превращения $\alpha - Zr \rightarrow \beta - Zr$ равна 863 °C
	$\beta - Zr$	Высокотемпературное состояние Zr, ОЦК-решетка. Температура плавления (1855±3)°C
Nb		ОЦК – решетка. Температура плавления (2469±9)°C
α_{Zr}		Ограниченный твердый раствор ниобия в $\alpha - Zr$
β_{Zr}		Сплав Zr-Nb состава, близкого к монотектоидному
β_{Nb}		Ограниченный твердый раствор циркония в Nb
Насыщенный Zr- β		β – фаза, обогащённая цирконием
Насыщенный Nb- β		β – фаза, обогащённая ниобием

1.1.3. Сорбция водорода

Основными факторами, влияющими на проникновение водорода при производстве циркониевых изделий, являются: исходное содержание водорода в сплаве, среда, в которой выполняются все этапы производства, термообработки (плавление, горячая пластическая деформация, сварка), и кислотного травления. Поглощение водорода циркониевыми сплавами в процессе эксплуатации реакторов зависит от состава сплава, качества и способа обработки поверхности, химического состава воды, а также условий эксплуатации [35].

Предел растворимости водорода в цирконии изменяется от 50 ат.% (в β фазе при температурах ~ 1073 К) до 0,7 ат.% при 573 К, и только 10^{-4} ат.% при комнатной температуре [36, 37]. Фазовая диаграмма состояния Zr-H представлена в разделе 1.1.1. Растворимость водорода в циркониевых сплавах в процессе эксплуатации ($T=623$ К) достигает 130 ppm, дальнейшее поглощение водорода приводит к выпадению гидридов. Образование сплошной оксидной пленки на поверхности сплава при предварительном автоклавировании и при эксплуатации приводит к снижению скорости поглощения водорода в циркониевых сплавах [38].

Диффузия водорода в циркониевых сплавах значительно ниже в сравнении с диффузией в других металлах, особенно с ГЦК структурой. В циркониевых сплавах (Zr-1%Nb, Zr-2,5%Nb) коэффициент диффузии водорода составляет примерно $2,5 \cdot 10^{-13}$ м²/с [39]. При превышении предела растворимости водорода в циркониевых сплавах происходит выпадение гидридов, причем, в зависимости от концентрации водорода и скорости охлаждения, различают 3 типа гидридов: метастабильные γ -ZrH (ГЦТ), δ -ZrH_{1,5} (ГЦК) и стехиометрический ε -ZrH₂ (ГЦК). Формирование гидридных фаз включает в себя одновременное передвижение атомов Zr за счет мартенситных превращений и атомов водорода [40].

На рис. 1.4 показаны кривые сорбции водорода циркониевым сплавом Э110 при различных температурах и постоянном давлении водорода 2 атм. [41]. Было показано, что повышение температуры наводороживания приводит не только к увеличению скорости сорбции водорода, но и к изменению вида кривых насыщения. При температуре 350 °С наблюдается линейная зависимость скорости сорбции водорода, что обусловлено насыщением α -фазы водородом и вероятным влиянием оксидного слоя на поверхности сплава. При повышении температуры, наблюдаются изменения интенсивности поглощения водорода, связанные с изменением скорости диффузии водорода в сплаве вследствие фазовых переходов. Так, при температуре насыщения 450 °С изменение скорости сорбции вызвано переходами $\alpha \rightarrow (\alpha+\delta) \rightarrow \delta$. При этом с увеличением времени наводороживания, скорость диффузии водорода значительно уменьшается, что связано с уменьшением скорости диффузии водорода в гидриде. При температуре 550 °С наблюдаются две точки перегиба, связанные с переходами $\alpha \rightarrow (\alpha+\beta)$ и $(\alpha+\beta) \rightarrow (\beta+\delta) \rightarrow \delta$.

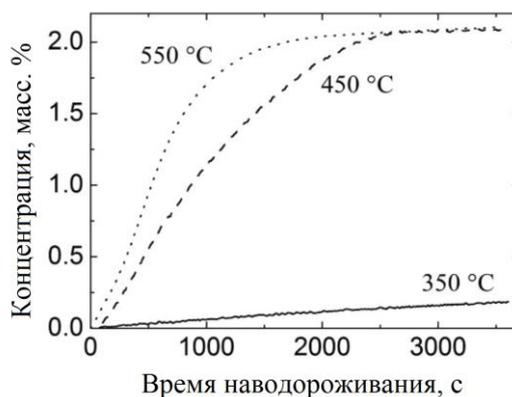
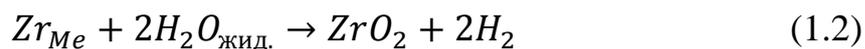


Рисунок 1.4 – Кинетические кривые поглощения водорода циркониевым сплавом Э110 при наводороживании из газовой фазы при постоянном давлении водорода 2 атм.

1.1.4. Коррозия

Несмотря на многолетний опыт исследования коррозионного поведения циркониевых сплавов, механизмы коррозии данных сплавов на атомных электростанциях до сих пор не полностью изучены. При эксплуатации на

поверхности циркониевого сплава, в результате коррозии, образуется оксидный слой, который защищает сплав и замедляет дальнейшее его окисление. Этот защитный слой состоит в основном из моноклинной фазы двуокиси циркония $m\text{-ZrO}_2$ с некоторым содержанием тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$. Процесс окисления в водной среде протекает путем следующей реакции:



Авторы работ [42–45] считают, что увеличение скорости коррозии циркониевых сплавов обусловлено, прежде всего, выпадением многочисленных гидридов на границе раздела металл-оксид. Водород, образовавшийся в результате радиолиза теплоносителя и коррозии, участвуя в реакции окисления, проникает в циркониевые сплавы. Предполагается, что во время коррозии в металл проникает только часть водорода [46–48]. При превышении предела растворимости, водород начинает выделяться в виде гидридов циркония преимущественно на поверхности раздела металл-оксид вследствие температурного градиента, зачастую образуя так называемый гидридный обод (hydride rim). Особенно такое поведение свойственно зарубежным сплавам (Zircaloy-4 и др.). В отечественных циркониевых сплавах распределение гидридов после эксплуатации более равномерное по толщине оболочки ТВЭЛа. Особенную важность имеет распределение и ориентация гидридов по оболочке ТВЭЛа (рис. 1.5), которые в основном и определяют степень негативного влияния гидридов на механические свойства и коррозионное поведение сплава.

Наибольшее охрупчивание вызывают пластинчатые выделения, ориентированные перпендикулярно направлению действия растягивающих напряжений (см. рис. 1.5б) [49]. На ориентацию гидридов оказывают влияние текстура, остаточные и внешние напряжения, а также особенности технологического процесса.

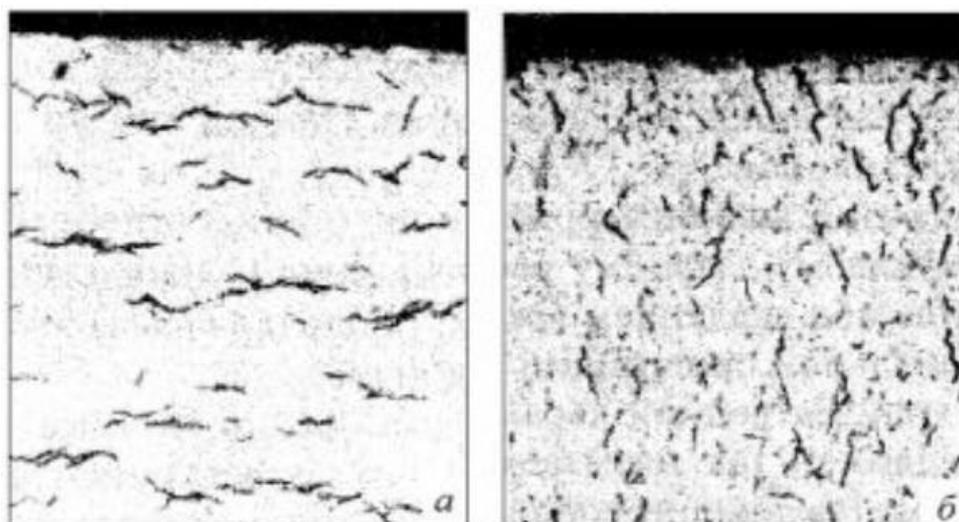


Рисунок 1.5 – Гидридные выпадения в оболочке твэла из сплава Э110, имеющие разную ориентацию ($\times 100$): а – кольцевая ориентация; б – радиальная ориентация [51].

В работе [50] было изучено поведение циркониевого сплава Zircaloy-4 в имитированных условиях реактора при температуре $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $18,7\text{ МПа}$ в автоклаве в течение 171 дня (без облучения). Было показано, что первоначальная стадия коррозии Zircaloy-4 характеризуется ростом плотного и защитного оксидного слоя, контролируемой диффузией кислорода [51, 52]. Кинетика окисления циркониевых сплавов соответствует кинетическому закону:

$$x = kt^n, \quad (1.3)$$

где $n < 0.5$ (зависит от материала), x – толщина оксида.

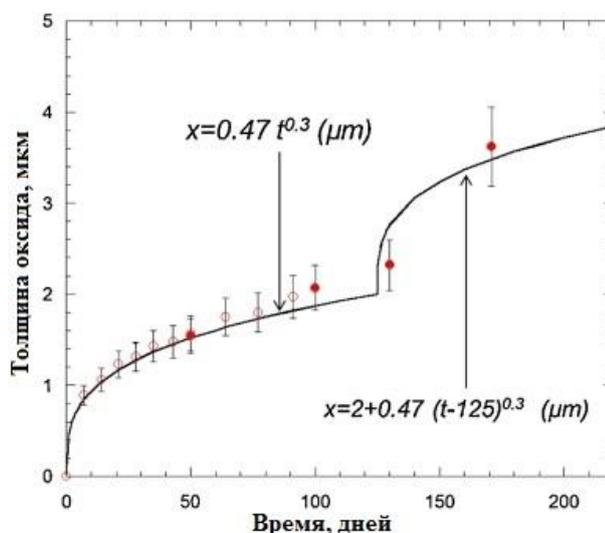


Рисунок 1.6 – Кинетика коррозии циркониевого сплава Zircaloy-4 в автоклаве при температуре $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $18,7\text{ МПа}$ [50].

Таким образом, процесс окисления циркониевого сплава был разбит на 2 стадии, характеризующиеся различными кинетическими уравнениями (рис. 1.6). На начальной стадии процесс описывается уравнением $x = 0.47t^{0.3}$, где x – толщина оксида (мкм) и t – время коррозии (дни). Помимо кинетического перехода, происходящего при толщине оксида примерно 2 мкм, на внешней части оксидного слоя появляются трещины и образуются поры (рис. 1.7). В это время, на границе раздела оксид-металл создается новая защитная оксидная пленка. Следовательно, на стадии перехода оксид делится на два подслоя. Первый подслой, внешний, образуется во время первого кинетического режима. Данный подслой имеет значительные дефекты, что снижает его защитные свойства от проникновения кислорода и водорода. Второй подслой, внутренний, является более плотным и защитным.

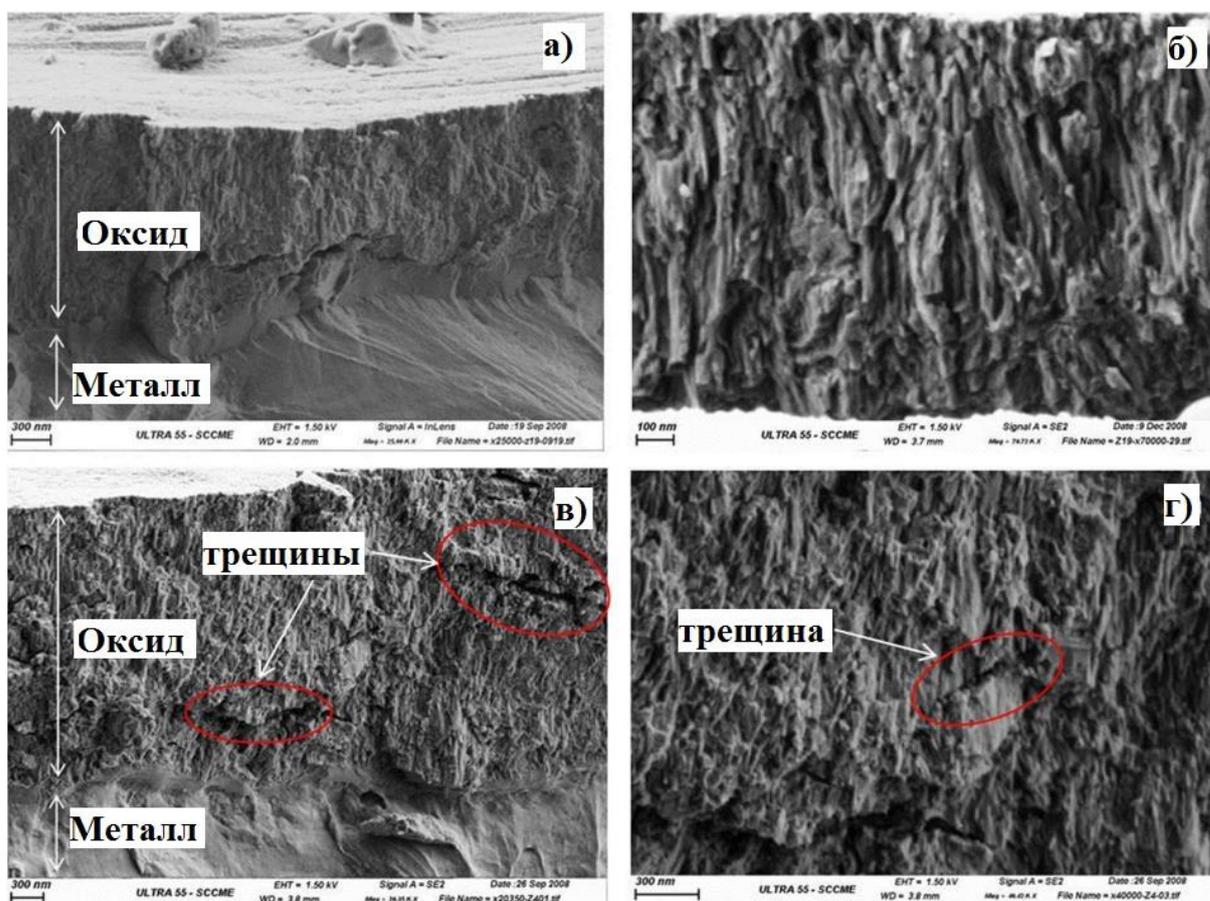


Рисунок 1.7 – СЭМ изображения оксидных слоёв, сформированных на образцах сплава Zircaloy-4 при 360 °С и 18,7 МПа в автоклаве [50].

Также было показано, что гидриды могут осаждаться вблизи границ зерен на границе раздела металл-оксид. На рисунке 1.8 приведены микрофотографии оксидного слоя, сформированного на образцах циркониевого сплава Zircaloy-4, подвергнутого коррозионным испытаниям в автоклаве при температуре 360 °С. Показано, что скорость коррозии значительно увеличивается с увеличением концентрации поглощенного водорода. Выпадение гидридов в оксидных слоях приводит к формированию неравномерной границы раздела металл-оксид (рис. 1.8). Образцы сплава с более высоким содержанием водорода (б) и (в) имеют более грубую границу

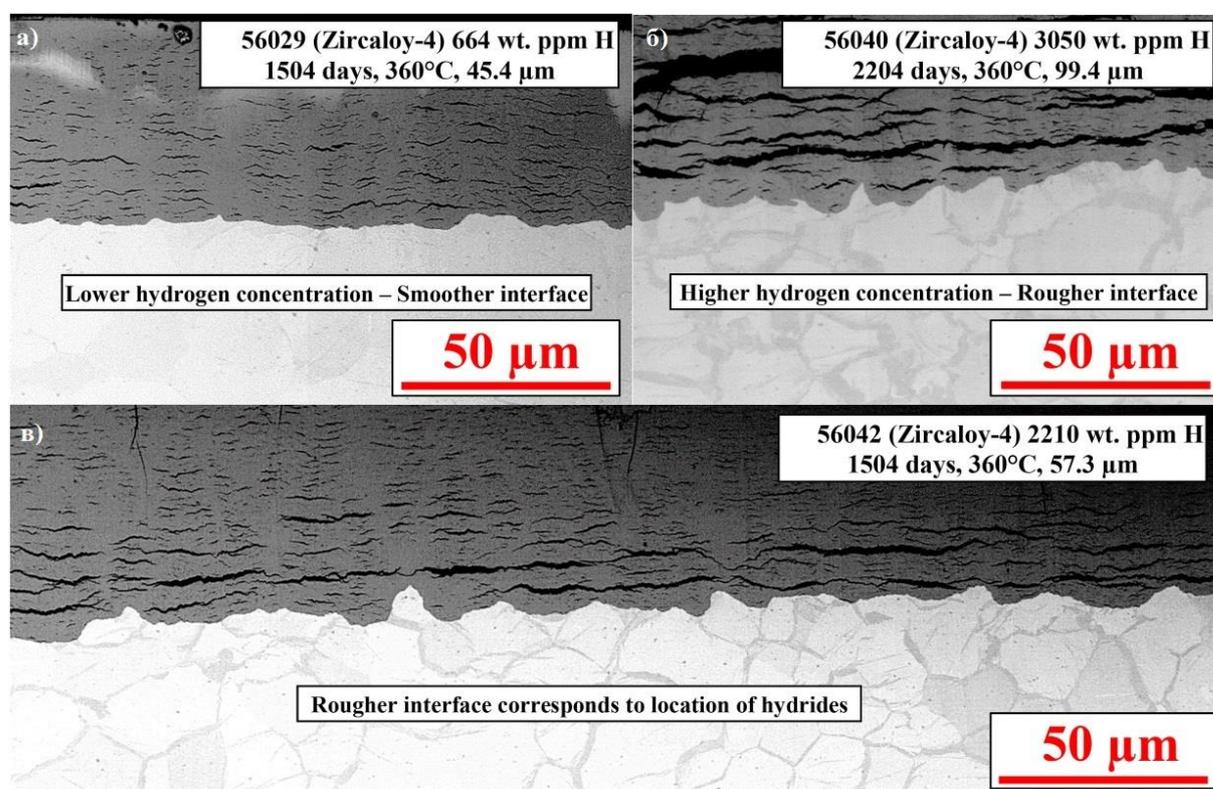


Рисунок 1.8 – Изображения оксидных слоев образцов Zircaloy-4 с различным содержанием водорода [50].

раздела металл-оксид. Увеличение площади поверхности границы раздела ведет к более высокой скорости коррозии сплава.

1.1.5. Деградация механических свойств

Водород оказывает негативное влияние на механические свойства циркониевых сплавов. Деградация механические свойств под действием водорода может проявляться в замедленном гидридном растрескивании,

потери пластичности и появлении водородных микропузырьков (блистеров). Как говорилось выше, предел растворимости водорода сильно зависит от температуры, что приводит к выпадению гидридов при комнатной температуре, даже при низких концентрациях водорода. Замедленное гидридное растрескивание происходит тогда, когда водород диффундирует в областях с высокими растягивающими напряжениями, где он выпадает в виде гидридов, что приводит к росту трещин, перераспределению напряжений, и последующей диффузии водорода в сторону новых областей растягивающих напряжений [53].

Модуль Юнга и модуль сдвига циркониевых сплавов снижаются с увеличением содержания растворенного водорода. Растворенный водород приводит также к снижению микротвердости циркониевых сплавов. Также наблюдается увеличение пластичности с ростом растворенного водорода [54]. Однако, образование гидридов даже в небольших количествах приводит к эффекту упрочнения материала [55].

Деградация механических свойств зависит не только от количества, распределения и морфологии гидридов, но и от их ориентации по отношению к приложенному напряжению. В случае циркониевых труб под давлением, ориентация гидридов в основном определяется производственным циклом. Радиально ориентированные гидриды менее деструктивно влияют на механические свойства циркониевых сплавов [56], в то время как нормально ориентированные гидриды вызывают сильное охрупчивание материала [57]. Вязкость разрушения (сопротивление развитию трещин) при наноиндентировании гидридов очень низкая 5-10 Н/м, в сравнении с 10-100 кН/м для циркониевых сплавов [58].

Концентрация водорода и температура оказывают комплексное влияние на пластическое поведение и механизмы разрушения циркониевых сплавов. Испытания на растяжение при комнатной температуре, 350 °С и 480 °С материалов, содержащих до 0,12 масс.% водорода, с однородно

распределенными и радиально ориентированными гидридами, показывают, что прочность материала уменьшается с повышением температуры, в то время как пластичность снижается с увеличением содержания водорода при комнатной температуре. Пластическая деформация, приводящая к гидридному растрескиванию при комнатной температуре, уменьшается с увеличением концентрации водорода. При высоких температурах, когда гидриды не трескаются (или не существуют), влиянием водорода на пластичность материала можно пренебречь. При таких температурах происходит увеличение пластичности с ростом температуры [59].

1.2. Методы защиты от коррозии и водородного охрупчивания.

1.2.1. Оптимизация состава и разработка новых сплавов.

На сегодняшний день было изучено множество сплавов на основе циркония для потенциального использования в ядерных реакторах, однако лишь некоторые получили промышленное применение. Тем не менее, разработка перспективных сплавов для активной зоны реактора является актуальной проблемой в области ядерной энергетики, ввиду чего проводятся многочисленные исследования, направленные на разработку новых конструкционных материалов и усовершенствования используемых циркониевых сплавов.

Одним из направлений разработки методов улучшения эксплуатационных свойств циркониевых сплавов является оптимизация их состава. В цирконий добавляют различные легирующие элементы, такие как, олово (Sn), кислород (O), ниобий (Nb) и др. Легирующие элементы подразделяются на α и β стабилизаторы. Кислород и олово, обладающие высокой растворимостью в α фазе циркония, являются α стабилизаторами, что способствует повышению температуры $\alpha \rightarrow \beta$ превращения. К стабилизаторам β фазы относятся Fe, Cr, Ni и Nb [60]. Кислород добавляется в качестве легирующего элемента к сплавам на основе Zr для повышения

предела текучести за счет твердорастворного упрочнения. При этом концентрация кислорода в циркониевых сплавах не должна превышать 0,11–0,16 масс.% из-за негативного влияния кислорода на пластичность сплава. Азот оказывает негативное влияние на коррозионное поведение сплава, поэтому его содержание должно быть минимально возможным [61]. Добавление олова (Sn) положительно влияет на коррозионную стойкость циркониевых сплавов, в частности, смягчает негативное влияние азота при высоких температурах. Кроме того, Sn также оказывает положительное влияние на механические свойства за счёт увеличения предела текучести. Тем не менее, было обнаружено, что высокое содержание Sn (более 1,5%) ухудшает коррозионную стойкость циркониевого сплава (Zr₉₀-2), ввиду чего содержание Sn ограничивается необходимостью противодействия влиянию примесного N при коррозии сплава [62].

Добавление Fe, Cr и Ni повышают коррозионную стойкость циркониевых сплавов. Железо и хром, обладающие атомными размерами, значительно отличающимися от размера атома Zr, имеют очень низкую растворимость в α цирконии и при таком же содержании в сплаве эффект упрочнения сплава значительно выше, чем при добавлении Sn [63]. В работе [64] показано, что добавление хрома в сплавы Zr приводит к улучшению коррозионной стойкости, а также повышению сопротивления ползучести и механических свойств при растяжении. Присутствие выпадений Zr(Fe,Cr)₂ снижает поглощение водорода сплавом, в то время как добавление Ni оказывает пагубное влияние на сорбцию водорода сплавом, ввиду чего его содержание должно быть минимальным [65]. Суммарное содержание Ni, Fe, Cr не должно превышать 0,38 масс.% [66].

В ряде работ [67, 68] было показано, что добавление кремния (Si) повышает стойкость циркониевого сплава к окислению, при этом кремний имеет низкое сечение поглощения тепловых нейтронов (сопоставимое с цирконием). Концентрация кремния в сплавах циркония не должна

превышать 0,01 масс.%. Однако эффекты добавления Si к сплавам на основе Zr довольно сложны и до сих пор не поняты.

Алюминий (Al) является α -стабилизатором из-за его высокой растворимости в α -фазе циркония, а также имеет низкое сечение захвата тепловых нейтронов. Однако добавление Al в циркониевые сплавы неприемлемо из-за его вредного воздействия на коррозионную стойкость α -Zr в воде [69].

Влияние добавления Mo (β -стабилизатор) на механические свойства и коррозионную стойкость сплавов на основе Zr было исследовано в работах [70–73]. Было установлено, что сопротивление ползучести циркониевых сплавов может быть повышено при добавлении Mo, однако этот эффект значительно слабее, чем при добавлении Nb, Sn и Cr. В свою очередь, добавление Mo увеличивает предел текучести и предел прочности при растяжении, как при комнатной температуре, так и при высокой температуре. С другой стороны, увеличение прочности сопровождается потерей пластичности даже при добавлении незначительного количества Mo [74]. Кроме того, Mo негативно влияет на коррозионную стойкость сплава и имеет высокое сечение поглощения тепловых нейтронов, ввиду чего ранее рекомендовалось ограничить его содержание до 0,1% [75].

Ниобий (Nb) имеет высокую растворимость как в высокотемпературной фазе β -Zr, так и в α -фазе Zr (примерно 1,1 масс.% при 600 °C), ввиду чего параметры сплава могут широко варьироваться при термической обработке. Кроме того, добавление Nb оказывает благоприятные эффекты, подобно добавлению Sn, например, Nb также компенсирует неблагоприятные эффекты N, C, Al, Ti и других примесей. Наряду с этим, Nb значительно лучше, чем Sn, в качестве упрочняющей добавки, и существенно снижает поглощение водорода [76]. Кроме того, добавление Nb в сплавах на основе Zr улучшает механические свойства, а также сохраняет низкое сечение захвата тепловых нейтронов.

За исключением упомянутых выше, исследовались и другие легирующие элементы, такие как Cu [77], V[78], Ge [79] и др. с целью улучшения характеристик циркониевых сплавов для использования в современных ядерных реакторах с более высокой температурой теплоносителя, продолжительным топливным циклом и более высоким выгоранием топлива.

Вместо добавления Sn, отечественные разработчики циркониевых сплавов больше сосредоточились на добавлении Nb, имеющего ряд преимуществ, описанных выше. В результате были разработаны сплавы Э110, Э125 и Э635, химические составы которых приведены в таблице 1.2 [80].

Таблица 1.2. Состав циркониевых сплавов, масс.%

Наименование	Sn	Fe	Cr	Nb	Другие
Э110	-	-	-	0,95-1,05	≤0,10 O
Э125	-	-	-	2,20-2,60	2,20-2,60 O
Э635	1,10-1,30	0,3-0,4	-	0,95-1,05	0,05-0,12 O

Данные сплавы были успешно разработаны в России для реакторов ВВЭР и РБМК. Как сплав Э110, так и Э635 имеют высокую прочность, сопротивление ползучести и устойчивость к радиационным повреждениям. Э110 обладает высокой коррозионной стойкостью в воде при высоких давлениях, но интенсивно корродирует в кипящей водной среде в присутствии лития. Сплав Э635 обладает хорошими механическими свойствами и коррозионной стойкостью в кипящей воде, но низкую коррозионную стойкость (в сравнении с Э110) в воде под давлением.

1.2.2. Защитные покрытия и модифицирование поверхности

На сегодняшний день было предложено множество различных покрытий, металлических, композитных, керамических и др. Данные литературного обзора по разрабатываемым покрытиям для защиты циркониевых сплавов сведены в табл. 1.3 (стр. 35-37). Для повышения стойкости сплава в условиях высокотемпературного окисления,

предлагаются покрытия Fe, Cr или Ni из-за их относительно низкого сечения поглощения тепловых нейтронов и высокой коррозионной стойкости при высоких температурах. В работах [81, 82] было показано, что покрытие хрома значительно повышает коррозионную стойкость циркониевого сплава при повышенных температурах (до 1100-1200 °С). Тем не менее, покрытия хрома являются хрупкими, что требует оптимизации технологий осаждения или методов постобработки покрытия. Покрытие FeAlCr является стойким в условиях окисления в водяном паре при температуре 700 °С, что в основном обусловлено формированием защитной пленки оксида алюминия и хрома при окислении [83]. В качестве защитного также рассматривалось титановое покрытие, что в первую очередь было обусловлено низким сечением поглощения тепловых нейтронов и структурной стабильности при высоких температурах [84]. Однако необходимо отметить, что титановое покрытие не может обеспечить защиты сплава в условиях высокотемпературного окисления и при взаимодействии с водородом, что обусловлено высокой скоростью окисления и образованием гидридных соединений, соответственно.

Большинство металлических покрытий все же обладают низкой стойкостью в условиях высокотемпературного окисления, в сравнении, например, с керамическими покрытиями на основе оксидов, карбидов и нитридов металлов. Ввиду этого, множество работ было направлено на разработку именно этих покрытий. Так покрытия оксида алюминия Al_2O_3 являются химически стабильными и обладают низкой скоростью роста при высоких температурах. Однако сформированный слой Al_2O_3 на поверхности циркониевых сплавов является восприимчивым к растрескиванию и обладает низкой адгезионной прочностью к циркониевой подложке. Покрытия оксида титана TiO_2 и оксида циркония ZrO_2 вызывают большой интерес исследователей, благодаря наличию таких свойств, как коррозионная стойкость, низкий коэффициент диффузии водорода, термическая стойкость.

Несмотря на ряд преимуществ, данные покрытия обладают низкой адгезией и стойкостью к высокотемпературному окислению и наводороживанию. Более того, при фазовых переходах ZrO_2 из тетрагонального в моноклинный происходит локальное увеличение объема, что приводит к образованию микротрещин. Покрытие TiN , являющееся одним из наиболее изученных и широко применяемых в различных отраслях промышленности, также может быть использовано для защиты циркониевых сплавов ввиду высокой коррозионной стойкости (в том числе в воде и водяном паре), высокой температуры плавления, теплопроводности, а также эрозионной стойкости. В работе [85] было показано, что покрытия TiN повышают стойкость циркониевого сплава $Zry-4$ в условиях эксплуатации ВВЭР, причем обеспечивают лучшую защиту, чем покрытие $Ti_{0.35}Al_{0.65}N$. Покрытие CrN также является перспективным для защиты циркониевых сплавов от коррозии и водородного охрупчивания [86].

Основная масса исследований направлена на оценку перспективности использования того или иного типа покрытий, и очень мало уделяется внимания комплексным исследованиям, как механизмов окисления, так и механизмов взаимодействия водорода с покрытиями и их стойкости в условиях облучения нейтронами. Ввиду этого, остаётся открытым вопрос, какое покрытие обеспечит требуемые показатели по стойкости к радиационным повреждениям, коррозии и воздействию водорода, а также будет обладать хорошей адгезией при длительной эксплуатации реакторов и при аварийных условиях.

Другой подход к защите циркониевых сплавов основан на модифицировании поверхности пучками заряженных частиц. Такая обработка исключает проблему адгезии – одну из наиболее важных при разработке покрытий. Широкое распространение получили методы модификации поверхности импульсным электронным и ионным пучками, лазерным облучением, ионной имплантацией [87, 88]. При этом повышение

коррозионной стойкости и водородостойкости связывается с изменением микроструктуры приповерхностного слоя, развитием границ зерен, окислением поверхности, образованием дефектов в процессе модификации и пр. Однако сложность обработки крупных деталей, проблемы однородности и равномерности модифицированных слоев при облучении импульсным электронным или ионным пучками, высокая дороговизна методов – ведут к огромным трудностям разработки технологии обработки оболочек тепловыделяющих элементов. Модификация поверхности методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации в этом отношении удовлетворяет основным требованиям. Во время ионно-иммерсионной имплантации на мишень (образец) подается высокое отрицательное импульсное напряжение смещения, которое ускоряет положительно заряженные ионы [89]. Это приводит к изменению элементного состава, микроструктуры, переносу и перераспределению вакансий и примесей, а также влияет на механические свойства объемного материала [90]. Технологии ПИИИ могут быть использованы для обработки конструктивных элементов сложной формы.

Таблица 1.3. Защитные покрытия на циркониевых сплавах.

Авторы (год)	Покрытие	Подложка	Метод нанесения	Толщина (мкм)	Условия испытаний	Примечание
Waczynski и др. (2014) [84]	Ti	Zry-2	Магнетронное распыление	0,0215 0,043 0,0645	Окисление в водяном паре при 700°C	Покрытие Ti оказывало положительное влияние на предотвращение окисления при высокой температуре, когда толщина слоя покрытия была выше 42 нм.
Kim и др. (2015) [81]	Cr	Zry-4	Лазерное осаждение	80	Адгезионные испытания и высокотемпературное окисление при 1200 °C	<ul style="list-style-type: none"> • При механических и коррозионных испытаниях не происходило отслоений покрытия. • Формирование трещин происходило при испытаниях на растяжение и сжатие. • Толщина оксидного слоя при высокотемпературном окислении была снижена в 25 раз в сравнении со сплавом без покрытия.
Brachet и др. (2015) [82]	Cr	Zry-4	Физическое осаждение из паровой фазы	Около 20	Испытание на коррозию в условиях автоклава, высокотемпературное окисление при 1000-1200°C	<ul style="list-style-type: none"> • Покрытие Cr обладало плотной микроструктурой. • Была показана более высокая прочность и пластичность сплава с покрытием Cr после испытаний на окисление, что обусловлено более низкой кинетикой окисления. • Показано снижение концентрации водорода в образцах сплава с покрытием (в сравнении с непокрытым) после автоклавных испытаний. • Необходимо изучить стойкость при облучении нейтронами.
Валеева и др. (2012) [91]	Ni, Ni со стеклянн ой смазкой	Э125	Химическое осаждение	30-40	Воздушный отжиг при 700-1000 °C	<ul style="list-style-type: none"> • Исследованы однослойное покрытие Ni и слой Ni со стеклянн ой смазкой. • Показана эффективная защита покрытия Ni до 800 °C. • Оксидные слои не образовывались в сплавах с двойным слоем.
Zhong и др. (2016) [83]	FeCrAl	Zry-2	Магнетронное распыление	0,3-1,3	Окисление в водяном паре при 700°C	<ul style="list-style-type: none"> • Были исследованы четыре состава FeCrAl. • FeCrAl с более высоким содержанием Al способствует образованию оксида алюминия, что снижает скорость коррозии основного металла. • Рост оксида алюминия приводил к появлению пор в покрытии. • Для повышения стойкости к окислению Zry-2 требуется более толстое покрытие.
Maier и др. (2015) [92]	Ti ₂ AlC	Zry-4	Холодное распыление	Около 90	Испытания на окисление в воздушной атмосфере	<ul style="list-style-type: none"> • Покрытие обладает более высокой твердостью (800 HV), чем Zry-4 (~ 180 HV), а также плотностью и хорошей адгезией к подложке.

					при 700 и 1005 °С	<ul style="list-style-type: none"> • Покрытие снижает скорость окисления сплава, однако для дальнейшего использования требуется более тонкое покрытие (~ 30 мкм).
Alat и др. (2015) [93]	$Ti_{1-x}Al_xN$ (0.54<x<0.67) / TiN	ZIRLO	Катодно-дуговое осаждение	4-12	Автоклавные испытания при 360 °С, 18,7 Мпа в течение 3 дней	<ul style="list-style-type: none"> • Ti подслоя наносился в качестве связующего слоя между керамическим покрытием и сплавом ZIRLO. • Достигнуты высокие показатели по коррозионной стойкости и адгезии покрытия. • Обогащение Al происходило в образцах, покрытых однослойным TiAlN, что приводило к появлению метагидроксида алюминия AlO(OH), что снижало коррозионную стойкость. Таким образом, был рекомендован внешний барьерный слой TiN поверх TiAlN.
Khatkhatay и др. (2014) [85]	$TiN/Ti_{0.35}Al_{0.65}N$	Zry-4	Импульсное лазерное осаждение	1	Автоклавные испытания при 500 °С, 25 МПа.	<ul style="list-style-type: none"> • Покрытия приводили к повышению коррозионной стойкости сплава. • TiN покрытие показало лучшие защитные свойства в сравнении с покрытием $Ti_{0.35}Al_{0.65}N$. • Дальнейшая оптимизация параметров осаждения покрытия необходима для снижения восприимчивости $Ti_{0.35}Al_{0.65}N$ к окислению в высокотемпературной воде.
Daub и др. (2015) [94]	CrN, TiAlN, AlCrN	Zry-4	Физическое осаждение из паровой фазы	2-4	Автоклавные испытания, высокотемпературное окисление при 1100°С и испытание на водородопроницаемость.	<ul style="list-style-type: none"> • Покрытие AlCrN обладало плохими защитными свойствами, что обусловлено плохой адгезией и образованием трещин при высокотемпературном окислении. • Покрытие CrN обеспечивало лучшую коррозионную стойкость и защиту от проникновения водорода. • Предложена дальнейшая работа по изучению влияния механических повреждений на защитные свойства покрытий.
Rezae и др. (2013) [95]	$ZrO_2-Y_2O_3$	Zry-4	Золь-гель-метод	0,97	Температура термообработки, электрохимические измерения, испытание на окисление.	<ul style="list-style-type: none"> • Качество поверхности и коррозионные свойства покрытий сильно зависели от температуры термообработки. • Трещины наблюдались в покрытиях, высушенных при более низких температурах. • Более высокая антикоррозионная защита была достигнута при сушке при 700 °С.
Jim и др. (2016) [96]	Cr_3C_2-NiCr	Zr-2.5Nb	HVOF	250	Автоклавные испытания, окисление в воздушной атмосфере и в паре	<ul style="list-style-type: none"> • Покрытие обладало хорошей адгезией, однако имело большое количество микропор. • Сплав с покрытием обладал большей стойкости к окислению в сравнении с непокрытым сплавом.

					при температуре 700-1000 °С	<ul style="list-style-type: none"> • При автоклавных испытаниях наблюдалось образование трещин на границе раздела покрытия с подложкой.
Ashcheulov и др. (2015) [97]	Поликристаллический алмаз	Zry-2	Химическое осаждение из паровой плазмы с микроволновой плазмой	0,3	Окисление в водяном паре при 950 °С	<ul style="list-style-type: none"> • Более тонкий оксидный слой формировался на сплаве с покрытием. Покрытие повышало коррозионную стойкость сплава. • Покрытие ограничивало диффузию водорода в циркониевый сплав Zry-2.
Wiklund и др. (1996) [98]	Многослойное Ti/TiN	Zry-4	Физическое осаждение из паровой фазы	1,0 2,0 3,5 3,7	Автоклавные испытания, испытание на наводороживание	<ul style="list-style-type: none"> • Исследованы многослойное Ti/TiN и однослойное TiN покрытия. • Незначительные отслоения наблюдались на образцах с однослойным покрытием, в то время как многослойное покрытие не нарушало сплошности. • Сплав с обоими покрытиями показал гораздо меньшее наводороживание, чем сплав без покрытия.
Куприн и др. (2015) [99]	Многослойное Cr-Zr/Cr/Cr-N	Э110 и Zr-1%Nb	Вакуумно-дуговое с фильтрацией плазмы	7	Окисление в воздушной атмосфере при температурах 660, 770, 900, 1020, 1100 °С	<ul style="list-style-type: none"> • Сформирована трехслойная структура Cr₂Zr/Cr/CrN последовательным осаждением из плазмы вакуумно-дугового разряда. • В результате окисления в покрытии образуются оксиды CrO и Cr₂O₃, обеспечивающие снижение проникновения кислорода через покрытие. • Покрытие обеспечивает высокую износостойкость за счет высокой твердости (≈27 ГПа) и плотной микроструктуры.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объект исследования

В качестве материала для исследований использовался циркониевый сплав Э110 (Zr-1%Nb), изготовитель – Чепецкий механический завод. Прямоугольные образцы размером 20×20×1 мм были вырезаны из листа сплава Э110 (холоднокатаного). Все образцы проходили предварительную шлифовку и полировку поверхности с использованием шлифовальных бумаг (SiC) и алмазных паст. Средняя шероховатость образцов после шлифовки и полировки составляла $R_a=0,060\pm 0,005$ мкм по данным контактной профилометрии и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Перед помещением образцов в камеру установки «Радуга-спектр» для проведения ионно-плазменной обработки, а также в камеру установки для наводороживания, образцы промывались в ацетоне.

2.2. Формирование градиентных структур ионно-плазменными методами

Плазменно-иммерсионная ионная имплантация (ПИИИ) и осаждение титана, а также осаждение покрытий TiN осуществлялось на установке «Радуга-Спектр» кафедры общей физики Томского политехнического университета. Упрощенная схема установки представлена на рис. 2.1. В состав установки входят: вакуумная камера, низкоэнергетичный источник ионов с замкнутым дрейфом электронов, источник газовой плазмы, вакуумно-дуговой генератор металлической плазмы, магнетронно-распылительная система, источник потенциала смещения, система водоохлаждения, вакуумная система, система питания, системой напуска газов и их смесей. Технические характеристики установки приведены в табл. 2.1.

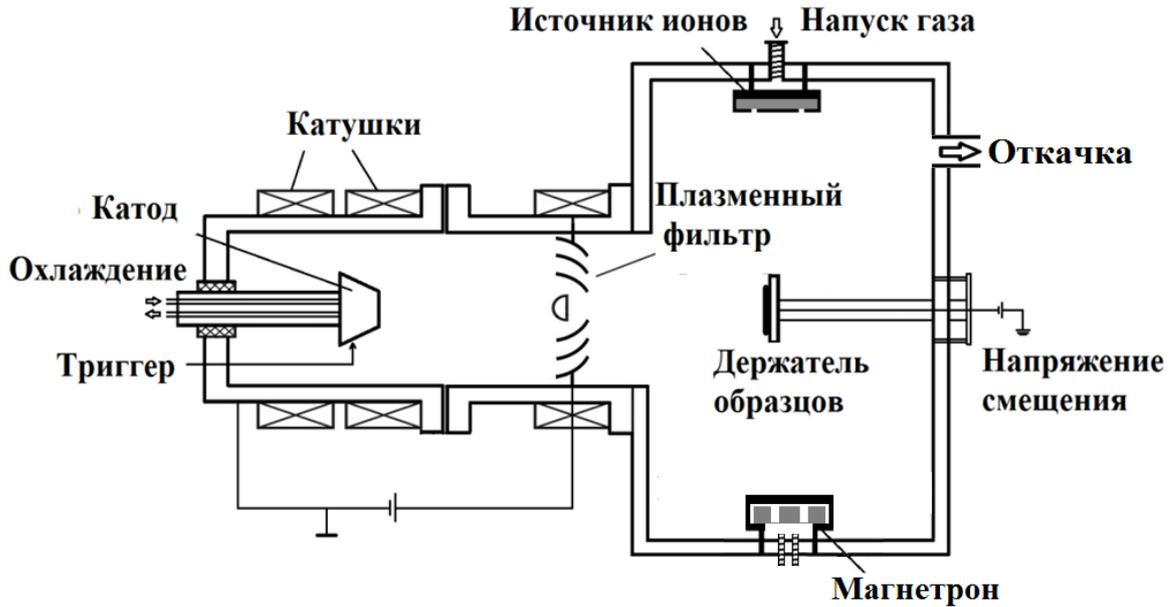


Рисунок 2.1 – Схема установки «Радуга-Спектр».

Предварительно проводилась ионная очистка поверхности образцов с использованием низкоэнергетичного ионного источника при напряжении 1500 В в течение 3–5 мин. Очистка поверхности осуществляется путем распыления атомов в результате рассеяния на них предварительно ускоренных ионов в диодной системе прямого действия.

Таблица 2.1. Технические характеристики установки.

Наименование основных параметров (характеристик)	Значение
Размеры рабочей камеры. Диаметр Высота	600 мм 600 мм
Предельное остаточное давление в камере	6×10^{-4} Па
Источник ионов для очистки поверхности. Сорт ионов Скорость травления Ускоряющее напряжение Размер ионного пучка	ионы газов (H_2 , Ar) до 20 нм/мин до 3,5 кВ 100 мм
Магнетронный генератор плазмы. Диаметр мишени Напряжение разряда Мощность разряда	100 мм до 0,8 кВ до 3 кВт
Генератор газовой плазмы. Сорт ионов газов Рабочее давление Ток разряда Напряжение разряда Диаметр выходной апертуры	T, D, H_2 , O, N, Ar не более $6,5 \times 10^{-1}$ Па до $3,0 \pm 0,1$ А $(0,4-1,5) \pm 0,1$ кВ 45 ± 15 мм

Частота генерации разряда	не более 40 кГц
Длительность импульсов разряда	12,5±0,3 мкс
Площадь обрабатываемой поверхности	не более 50×50 мм ²
Вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром	
Ток разряда	40-200 А;
Напряжение холостого хода	70 В;
Диаметр плазменного потока	200 мм;
Потребляемая мощность	до 4,5 кВт.

Для реализации метода ПИИИ использовался вакуумно-дуговой испаритель с титановым катодом. Использование дугового разряда обеспечивает формирование металлической плазмы с высокой степенью ионизации (свыше 90%) [100]. Среднее зарядовое состояние ионов титана составляло ~ 2 [101]. В качестве катода использовался титан марки ВТ1-00 (99,95%). Остаточное давление в вакуумной камере составляло $1,5 \times 10^{-3}$ Па. Для снижения микрокапельной фракции использовался плазменный фильтр, разработанный под руководством Рябчикова А.И. Для ускорения ионов к образцам прикладывался коротко-импульсный высокочастотный отрицательный потенциал смещения. ПИИИ и осаждение титана проводилось в режимах, указанных в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Параметры ПИИИ и осаждения титана

Ток дуги	70 А
Давление в камере (Ar)	0,15 Па
Потенциал смещения	500–1500 В
Частота следования импульсов	10^5 имп./с
Длительность импульса	5 мкс
Плотность тока	5 мА/см ²
Температура мишени (образца)	300–400 °С
Время обработки	5–30 мин

В установке используется плазменный фильтр жалюзийного типа (рис. 2.2). Данный фильтр сконструирован таким образом, что перекрывает апертуру испарителя, тем самым ограничивая траекторию движения налетающих частиц. На водоохлаждаемые жалюзи фильтра, выполненные в виде поверхностей второго порядка, подается положительный потенциал 15 В, ввиду чего ионная компонента плазменного потока отражается от жалюзей фильтра. В свою очередь, микрокапельная фракция и нейтральная компонента плазмы осаждаются на поверхности жалюзей фильтра. Для

поддержания положительного потенциала на электродах фильтра и обеспечения лучшего пропускания плазменного потока дополнительно прикладывается магнитное поле, создаваемое электромагнитной катушкой (см. рис. 2.1). Кроме того, использование данной катушки позволяет фокусировать плазменный поток, обеспечивая высокую плотность ионного

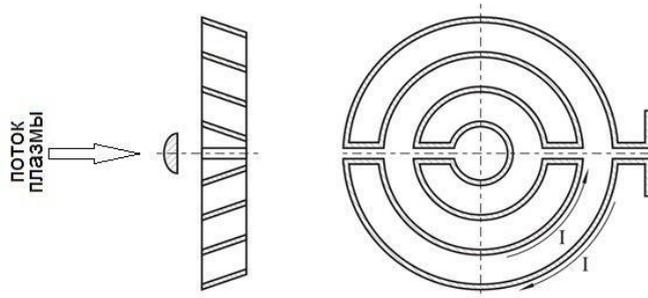


Рисунок 2.2 – Конструкция плазменного фильтра жалюзийного типа.

тока. В данной работе плотность ионного тока составила ~ 5 мА/см² на расстоянии 100 мм от фильтра. Коэффициент пропускания плазмы при использовании фильтра составляет более 50 % при снижении в потоке плазмы микрокапельной фракции в $10^2 - 10^3$ раз. Подробное описание плазменного фильтра изложено в [102, 103].

Осаждение покрытий нитрида титана проводилось методами магнетронного распыления с постоянным током разряда и вакуумно-дугового осаждения. Параметры осаждения покрытий TiN приведены непосредственно в разделах экспериментальной части работы.

2.3. Насыщение водородом из газовой фазы

Насыщение образцов водородом осуществлялось из газовой фазы на автоматизированном комплексе «Gas Reaction Controller» [104]. В установке предусмотрены два вида реакционных камер: маленькая, объемом 2 см³ и большая, объемом 175 см³. Температура образца регулируется в диапазоне от 20 до 900 °С. В каждой из камер установлены термопары для отслеживания температуры непосредственно в реакционной камере. Установку можно использовать как в ручном режиме, так и в автоматическом. Данная

установка позволяет в автоматическом режиме измерять зависимость между давлением газа в камере образца и количеством атомов газа в образце при данной температуре (изотермы давление-состав). Из кривой изотермы давление-состав можно получить информацию о термодинамических свойствах, гистерезисе сорбции. Принцип работы установки основан на том, что в камеру (резервуар) напускается соответствующее количество газа и определяется его молярный объем N_0 по температуре и давлению. При открытии клапана между резервуаром и реакционной камерой передается необходимое количество газа из резервуара в газовый реактор (камеру). После того как газ сорбируется твердым телом, происходит завершение реакции, системой вычисляется общее молярное количество газа N_g внутри резервуара и камеры с образцом. По формуле можно вычислить молярный объем газа N_s , который поглотило твердое тело:

$$N_s = N_0 - N_g. \quad (2.1)$$

Точность измерения давления в процессе сорбции составляет 5,17 торр (0,0068 атм.).

2.4. Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия поверхности проводилась на установке JPK NanoWizard III. Сканирующая головка микроскопа оснащена сканером прогиба, обеспечивающим высокую гибкость для исследования разнообразных образцов без ограничений по весу образца и геометрии. В таблице 2.3 представлены основные характеристики NanoWizard III.

Таблица. 2.3. Характеристики NanoWizard III.

Сборка	Stable Stand
Режим работы сканирующего зондового микроскопа	АСМ
	Магнитный силовой микроскоп
	Контактный атомно-силовой микроскоп
	Сканирующий туннельный микроскоп
	Нанолитография
Максимальный диапазон измерений (X, Y)	100 x100 мкм
Максимальный диапазон измерений (Z)	15 мкм

Разрешение	Субангстремное разрешение
------------	---------------------------

2.5. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) с высоким разрешением UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus, оснащённый системой для энергодисперсионного анализа (ЭДС), дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (ДРСДВ), дифракции отраженных электронов. Основные характеристики СЭМ UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus:

- ускоряющее напряжение: 20 – 30000 В с шагом в 10 В;
- разрешение: 1 нм при 15 кВ, 1,7 нм при 1 кВ;
- увеличение: 12–1000000 кратное увеличение в режиме вторичных ионов; 100–1000000 кратное увеличение в режиме обратно-рассеянных ионов.

2.6. Измерение концентрации водорода

Измерение абсолютного содержания водорода проводилось при помощи анализатора водорода «RHEN 602» фирмы LECO. Определение содержания водорода осуществляется по принципу плавления образца в среде инертного газа (аргон). Содержание водорода измеряется по регистрации изменения теплопроводности газа-носителя в термокондуктометрической ячейке. В таблице 2.4. представлены технические характеристики анализатора водорода «RHEN 602».

Таблица 2.4. Технические характеристики анализатора водорода «RHEN 602».

Аналитический диапазон	от 0,05 до 5000 ppm
Время анализа	420 с (10 мин), включая продувку, дегазацию и анализ
Точность	0,02 ppm
Газ носитель	Аргон или гелий

2.7. Оптическая спектрометрия высокочастотного тлеющего разряда

Анализ распределения элементов по глубине проводился методом оптической спектрометрии плазмы тлеющего разряда на спектрометре «GD-

Profiler 2» фирмы Horiba. На рис. 2.3 представлен внешний вид спектрометра «GD-Profiler 2» и принцип его действия.

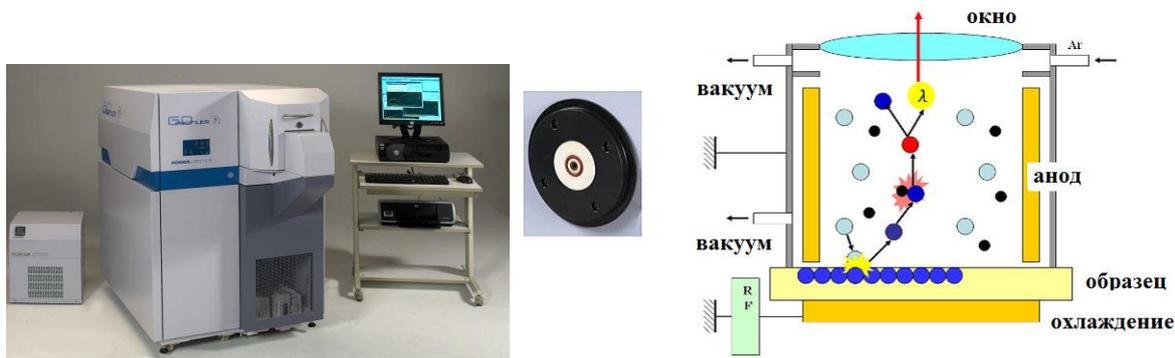


Рисунок 2.3 – Внешний вид (слева) и принцип работы «GD-Profiler 2» (справа).

Принцип работы «GD-Profiler 2» основан на контролируемом распылении атомов с поверхности образца при ионной бомбардировке аргоном (рис. 2.3). Анод представляет собой медную трубку диаметром, как правило, 4 мм. Катодом является образец, располагаемый перед анодом и отделенный от анода керамикой с кольцевым уплотнением. Образец прикладывается к кольцевому уплотнению. Пространство внутри анода вакуумируется, после чего в трубку подается аргон. Под воздействием электрического поля ионы аргона ускоряются и бомбардируют поверхность образца, обладая достаточной энергией для распыления поверхности. Распыленные частицы, в свою очередь, возбуждаются в плазме, что сопровождается выделением энергии в виде излучения. В результате анализируется испускаемый спектр излучения плазмы.

Для поддержания плазмы тлеющего разряда в спектрометре используется радиочастотный генератор. Генератор работает на частоте 13,56 МГц и может функционировать в импульсном режиме, что дает возможность анализировать непроводящие, хрупкие и низкотеплопроводные образцы. Геометрия источника тлеющего разряда сконструирована так, что распыляется только образец. Глубина распыления зависит от типа образцов и, как правило, лежит в диапазоне от нескольких нм до 150–200 мкм. В

спектрометре GD-Profilер 2 используется полихроматор высокого разрешения Пашена-Рунге. Спектральный диапазон от 120 до 766 нм.

2.8. Рентгеноструктурный анализ

Для определения фазового состава использовался рентгеновский дифрактометр XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Съёмка проводилась в геометрии 2θ при скользящем угле падения рентгеновских лучей $\theta=5^\circ$. Часть образцов анализировалась в стандартной геометрии θ - 2θ . В качестве источника излучения использовалась медь (излучение $\text{Cu } K_\alpha$, длина волны 0,15418 нм). Анализ проводился при напряжении 40 кВ и токе 30 мА.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) или размер кристаллитов рассчитывался по формуле Шеррера:

$$D = n\lambda/(\beta\cos\theta), \quad (2.2)$$

где n – форм-фактор (для сферических частиц принимается равным 0,95), λ – длина волны рентгеновских лучей, β – ширина пика на половине высоты, θ – брэгговский угол.

Идентификация фаз проводилась с использованием базы данных ICDD PDF4+. Объёмное содержание кристаллических фаз рассчитывалось в программе PowderCell 2.4 методом Ритвельда.

2.9. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Для анализа химического состава и электронного состояния атомов на поверхности использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данный метод основывается на анализе спектра электронов, испускаемых атомами под действием моноэнергетичного рентгеновского излучения (внешний фотоэффект в рентгеновской области). Спектры РФЭС получают путем регистрации зависимости количества испускаемых электронов от их кинетической энергии при облучении образца пучком рентгеновских лучей. При воздействии мягкого рентгеновского

излучения происходит выход электронов с глубины порядка 1 мкм. Однако выбитые рентгеновскими квантами электроны поглощаются исследуемым веществом настолько сильно, что эмиттированные на глубине около 100 Å электроны уже не могут достичь поверхности, испуститься в вакуум и, соответственно, быть детектированными. Таким образом, методом РФЭС можно получить информацию о самых верхних (около 10–30) атомных слоях образца.

Суть метода заключается в измерении величины энергии связи электронов ($E_{св}$) на энергетических уровнях электронов в атомах по известным значениям энергии ионизирующего излучения $h\nu$ и измеряемой величины кинетической энергии фотоэлектрона E_k :

$$E_{св} = h\nu - E_k - \phi_{сп} \quad (2.3)$$

где $\phi_{сп}$ – работа выхода материала спектрометра.

Исследование химического и электронного состояния атомов осуществляли на фотоэлектронном спектрометре Axis Supra (Kratos Analytical, Англия), оборудованном рентгеновским монохроматором с источником $Mg K_\alpha$ (1253,6 эВ).

Давление в камере поддерживалось на уровне $1,7 \cdot 10^{-9}$ Торр в течение всего процесса регистрации спектров. Анализ фотоэмиссионных спектров и расчет относительного содержания элементов проводили с помощью программы CasaXPS (Casa Software Ltd). Разложение пиков на компоненты, их положение и интегральная интенсивность определялись путем подгонки комбинацией симметричных функций Гаусса и Лоренца (30 % и 70 % соответственно).

2.10. Позитронная спектроскопия

Исследование дефектной структуры образцов осуществлялось методом анализа доплеровского уширения аннигиляционной линии на ускорителе позитронов ELBE с использованием спектрометрического комплекса

SPONSOR [105] в институте радиационной физики Гельмгольц центра (Дрезден-Россендорф, Германия).

В качестве источника позитронов в данном методе используется изотоп ^{22}Na с активностью 1,8 ГБк. Для исследования применяются магнитнонаведенные медленные позитроны с энергиями 0,2–35 кэВ с шагом 300–400 эВ. Для регистрации γ -квантов используются Ge детекторы.

Глубина исследуемого слоя зависит от значения энергии позитронов. После процессов термализации и диффузии, позитроны аннигилируют с окружающими электронами. В процессе диффузии, позитроны могут захватываться дефектами, такими как вакансии, кластеры или дислокаций. В случаях, когда энергия аннигилирующей пары (большую часть которой составляет энергия электрона) не равна нулю, по закону сохранения энергии и импульса, до и после процесса аннигиляции у γ -квантов будет наблюдаться сдвиг по энергии относительно линии 511 кэВ (доплеровский сдвиг).

Метод доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) основан на обработке энергетических спектров аннигиляционных γ -квантов. Для описания спектров ДУАЛ используют два параметра: S и W параметры. Параметр S определяется вкладом валентных электронов в процесс аннигиляции и рассчитывается как отношение количества событий в центральной области низких импульсов спектра N_s к общей площади под всей кривой N_0 (рис. 2.4). Параметр W, связан с аннигиляцией позитронов на остовных электронах, и является чувствительным к изменению химического окружения в области аннигиляции. Данный параметр рассматривается в области высокого импульса спектра. Он определяется как число событий в фиксированном интервале энергий в центральной части спектра, относительно N_0 .

Параметры S и W изменяются в зависимости от типа и концентрации дефектов. Основной вклад в высокоимпульсную часть спектра вносят остовные электроны, поэтому изменение параметра W может

характеризовать химическое окружение в месте аннигиляции. Анализ S и W параметров позволяет делать выводы также о типе дефектов, преобладающих в материале.

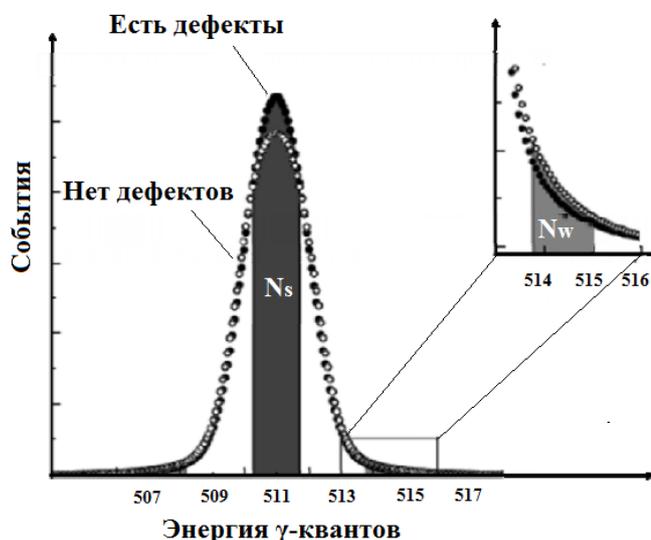


Рисунок 2.4 – Сравнение формы спектров доплеровского уширения аннигиляционной линии [106].

В некоторых случаях, значения S -параметра могут быть использованы для расчета концентрации дефектов в материале [107]. Применение схемы совпадений в ДУАЛ при анализе высокоимпульсной части спектра позволяет определять химический состав в месте аннигиляции позитронов. Поэтому спектрометрия доплеровского уширения аннигиляционной линии с использованием схемы совпадений широко используется для идентификации дефектов в различных сплавах, а также для характеристики небольшого количества включений.

Выводы

Из представленного в главе 2 следует, что выбор комплекса методов исследования для работы над диссертацией характеризуется тем, что они являются: а) достаточными для решения поставленных задач, б) взаимодополняющими и в) взаимопроверяющими.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ОСАЖДЕНИЯ ТИТАНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110

При плазменно-иммерсионной ионной имплантации к материалу мишени (циркониевому сплаву) прикладывается отрицательное импульсное смещение, благодаря чему положительно заряженные ионы ускоряются до энергий несколько кэВ. Основными параметрами при выборе режимов ионной имплантации и осаждения покрытия являются, как правило, энергия налетающих частиц и плотность ионного тока. В тоже время концентрация имплантированных ионов и микроструктура поверхности существенным образом зависят от длительности ионной имплантации. Таким образом, необходимо проанализировать влияние данных параметров на структурно-фазовое состояние, морфологию и физико-механические свойства поверхностных слоев циркониевого сплава, подвергнутого ПИИИ.

3.1. Влияние параметров ионной имплантации на морфологические изменения поверхности сплава Э110

3.1.1. Влияние потенциала смещения на морфологию поверхности

На рисунке 3.1 представлена морфология поверхности циркониевого сплава после ПИИИ и осаждения титана при потенциалах смещения 500-1500 В в течение 15 мин. (увеличения: $\times 2000$ (а-в) и $\times 40000$ (г-е)). На изображениях наблюдаются следы шлифовки и сферические микрочастицы, размером до 4 мкм в диаметре. Микрочастицы осаждаются на поверхности в результате взрывного (в смысле скорости) нагрева материала до температуры плавления в катодных пятнах при вакуумно-дуговом разряде [108]. Количество микрокапель увеличивается с увеличением потенциала смещения. При обработке без очистки плазменного потока от микрокапельной фракции, количество микрокапель может быть в несколько

раз больше, а их размер достигать десятков микрометров, что в частности приведено в разделе 4.2. При этом доля занимаемой площади поверхности микрокаплями может достигать 30–50% без фильтрации потока и несколько процентов при фильтрации плазменного потока. Количество микрочастиц на поверхности и их размер были существенно снижены за счет использования плазменного фильтра. Тем не менее, стоит отметить, что часть микрочастиц проходит через плазменный фильтр, что может быть обусловлено ионизацией микрочастиц при соударении с ионами и электронами плазмы. С одной стороны, микрочастицы могут заряжаться положительно и отклоняться электрическим полем при подаче положительного потенциала на жалюзи фильтра. С другой стороны, заряженные микрочастицы могут отклоняться магнитным полем фокусирующих катушек плазменного фильтра.

Сканирующая электронная микроскопия с высоким разрешением показала, что микроструктура поверхности изменяется с увеличением напряжения смещения от более гладкой (рис. 3.1 г) до шероховатой с компактными агрегатами зерен размером 50–100 нм для образца, модифицированного при напряжении смещения 1500 В (рис. 3.1е).

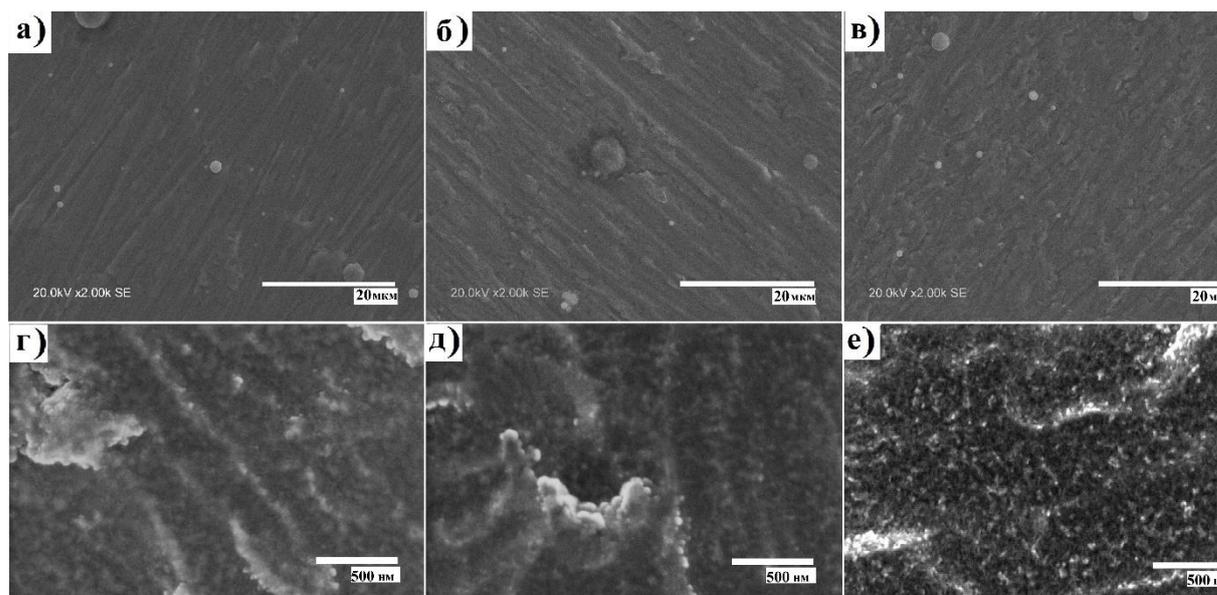


Рисунок 3.1 – СЭМ-изображения поверхности образцов сплава Э110 после ПИИИ и осаждения титана при потенциале смещения: 500 В (а, г), 1000 В (б, д) и 1500 В (в, е).

Для более детального анализа микроструктуры была использована атомно-силовая микроскопия поверхности образцов. Известно, что изображение фазового контраста при АСМ может быть использовано для более четкого анализа топографии поверхности и исследования микроструктуры, которую зачастую трудно проанализировать в обычном топографическом изображении [109, 110]. Фазовое изображение при АСМ получается при измерении фазового запаздывания между сигналом, подаваемым на кантилевер и выходным сигналом колебаний кантилевера. На рисунке 3.2 представлены изображения фазового контраста для образцов сплава Э110 до и после ПИИИ и осаждения титана. Область сканирования составляла 1 мкм^2 . Результаты микроскопии показывают образование агрегатов зерен, образованных после имплантации и осаждения Ti. Интенсивная ионная бомбардировка поверхности приводит к перераспылению атомов и созданию наноразмерных зерен на поверхности сплава. Кроме того, различие в светлых и темных областях можно объяснить локальным окислением поверхностного и межзеренного пространства (темной области), ввиду неравномерного распределения температуры по площади поверхности при ионной обработке.

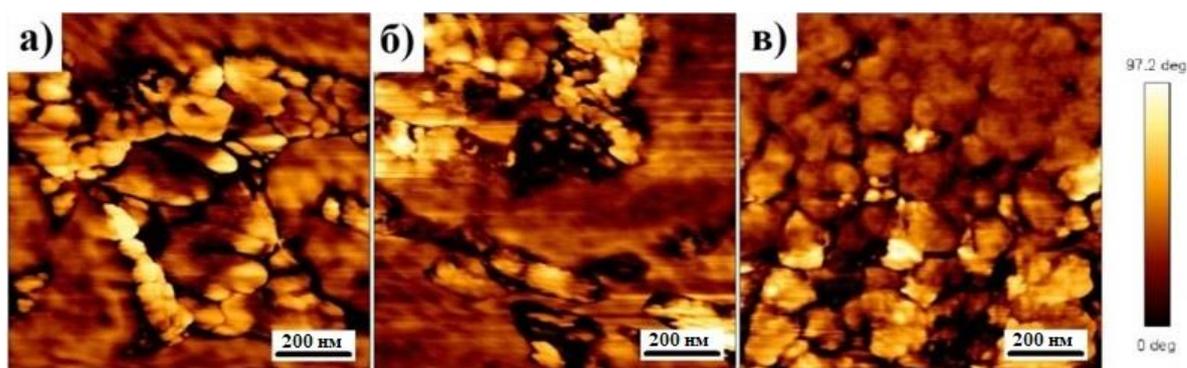


Рисунок 3.2 – Изображение фазового контраста при анализе АСМ поверхности сплава Э110 после ПИИИ и осаждения титана при импульсном смещении: 500 В (а), 1000 В (б), 1500 В (в).

Бомбардировка поверхности ионами Ti , при используемых в настоящей работе энергиях, приводит к различным изменениям шероховатости поверхности.

Анализ шероховатости проводился на атомно-силовом микроскопе JPK NanoWizard III с использованием программного обеспечения JPKSPM Data: оценивалась средняя арифметическая шероховатость (R_a) и среднеквадратичная шероховатость (R_q). Гистограммы распределения шероховатости поверхности до и после ПИИИ представлены на рисунке 3.3.

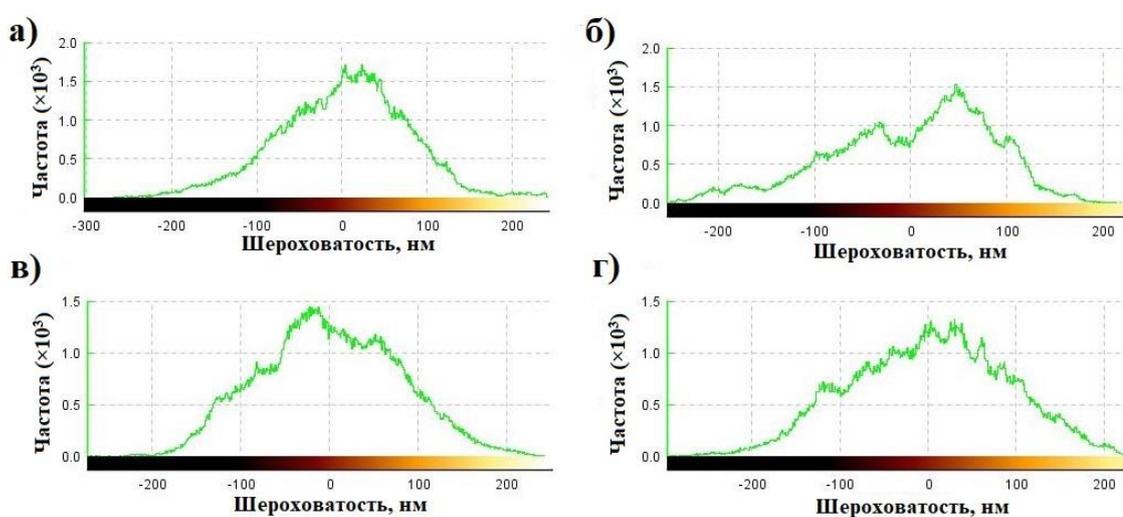


Рисунок 3.3 – Гистограмма шероховатости до (а) и после ПИИИ и осаждения титана при 500 В (б), 1000 В (в) и 1500 В (г).

Рассчитанные значения шероховатости также представлены в таблице 3.1. Перед ПИИИ образцы подвергались ионной очистке низкоэнергетичным ионным источником в плазме аргона. Значения шероховатости для исходного образца сплава были измерены непосредственно после ионной очистки, чтобы исключить ее влияние. Скорость распыления ионами Ag^+ составляла примерно 5 нм/мин, время очистки 10 мин. Результаты показали, что средняя шероховатость поверхности уменьшается после ионной очистки и увеличивается после ПИИИ и осаждения титана. Стоит отметить, что асимметричное распределение шероховатости поверхности вызвано осаждением микрокапель на поверхности, плотность и размер которых обычно и определяют значения R_a [111].

Таблица 3.1. Средняя арифметическая (R_a) и среднеквадратичная (R_q) шероховатости образцов

Образец	R_a , нм	R_q , нм
Zr_Ti_500 В	65	80
Zr_Ti_1000 В	66	81
Zr_Ti_1500 В	73	89
Исходный после ионной очистки	58	73
Исходный, прошедший шлифование	60	76

3.1.2. Влияние длительности ПИИИ на морфологию поверхности

В данном разделе изучается изменение морфологии поверхности модифицированного слоя в зависимости от длительности ПИИИ.

Морфология поверхности сплава Э110 после ПИИИ титана в течение 5, 15 и 30 мин при потенциале смещения 1500 В представлена на рисунке 3.4. Видно, что при ПИИИ в течение 5 и 15 мин морфология поверхности существенно не изменяется, в то время как при 30 мин имплантации на

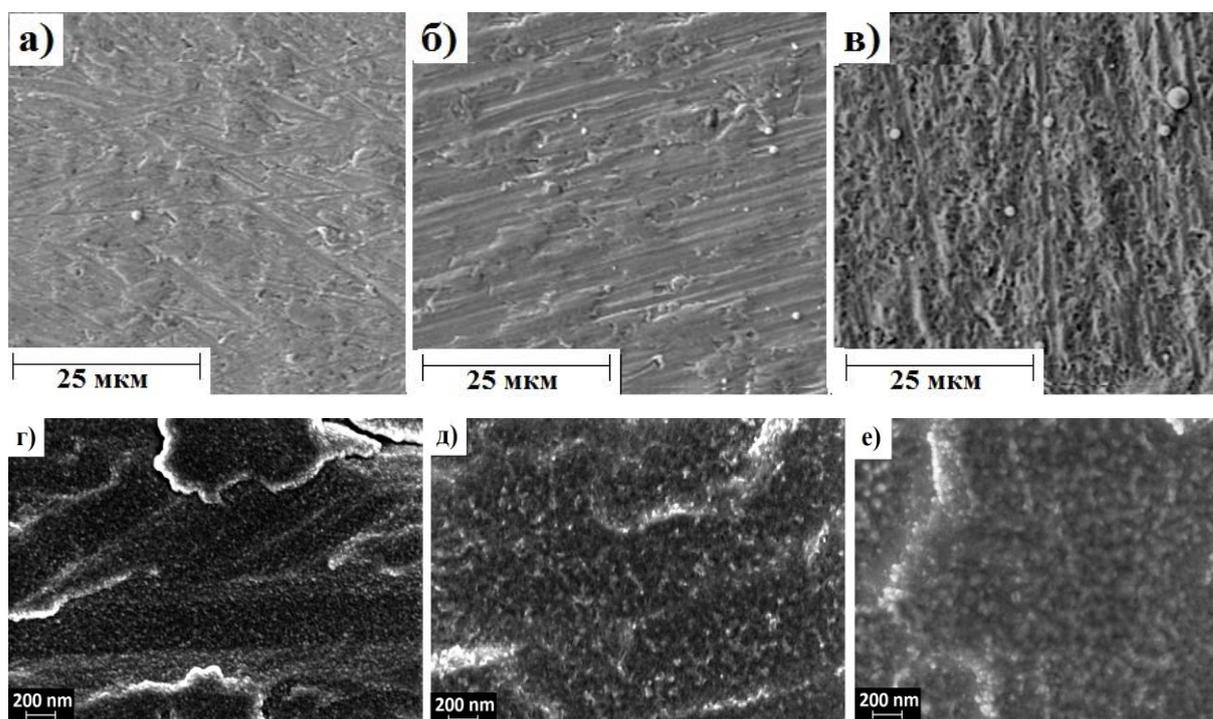


Рисунок 3.4 – СЭМ изображения поверхности сплава после ПИИИ при 1500 В в течение 5 (а, г), 15 (б, д) и 30 мин (в, е). Увеличение $\times 2000$ (верхние изображения), увеличение $\times 40000$ (нижние изображения).

поверхности сплава образуется характерная ячеистая структура (кратеры) с размерами ячеек от нескольких микрон до исчезающе малых значений (рис. 3.4в). При этом средняя шероховатость поверхности R_a увеличивается до 98

нм в сравнении с шероховатостью исходного подготовленного образца (см. таблицу 3.2). СЭМ-изображения с высоким разрешением (при увеличении $\times 40000$) образцов сплава после имплантации показывают, что микроструктура поверхности становится более развитой, на поверхности формируется ячеистая зеренная структура со средним размером около 50 нм для образца, модифицированного в течение 30 мин (рис. 3.4в). Аналогичные изменения наблюдались в работе [112]. В этом случае изменения микроструктуры могут быть отнесены к вытравливанию поверхности высокоэнергетическими ионами и их кластерами, энергия которых зависит от зарядового состояния и может достигать ~ 6 кэВ для четырехзарядных ионов титана Ti^{4+} .

Формирование кратеров на поверхности также наблюдалось в работах [113, 114] при ПИИИ титана в нержавеющую сталь в тех же условиях, что и в настоящей работе. Образование кратеров на поверхности может быть объяснено на основе кластерной модели модификации поверхности при ПИИИ, предложенной в работе [115]. На основе этой модели, а также работ автора [116] процесс развития дуговой плазмы может быть описан следующим образом. При возникновении катодного пятна, время существования которого оценивается как 10^{-6} с, на первом этапе происходит взрывной нагрев катода до температуры плавления (за время, меньшее, чем 10^{-6} с), в результате которого появляются микрокапли материала катода. На втором этапе температура в катодном пятне достигает температуры испарения материала, и между анодом и катодом возникает облако испарившихся металлических атомов и их ионов, объединяющихся в кластеры по механизму, предложенному в [116]. При энергии кластеров $10-10^3$ эВ/атом, с числом атомов в кластере $N \geq 10^2-10^6$ согласно [115], их взаимодействие с поверхностью приводит к формированию в точке взаимодействия на короткое время ($\leq 50-500$ фс) среды, которая характеризуется температурой $\geq 10^4-10^5$ К, плотностью в 4-5 раз,

превышающей плотность твёрдого тела и давлением $\geq 1-10$ Мбар. Скорость нагрева при этом достигает $10^{15}-10^{16}$ К·с⁻¹. В этих экстремальных условиях в зоне столкновения могут протекать многие физико-химические процессы, невозможные в обычных (равновесных) условиях, вплоть до ядерных реакций. Подтверждением формирования таких тепловых пиков в условиях нашего эксперимента может служить наблюдаемое в ряде случаев формирование интерметаллидов [117].

Таблица 3.2. Значения шероховатости поверхности образцов сплава, подвергнутых ПИИИ при потенциале смещения 1500 В.

Образец	R_a , нм	R_q , нм
исходный сплав Э110	60	76
5 мин	57	67
15 мин	73	89
30 мин	98	145

На рис. 3.5 представлены изображения фазового контраста образцов сплава Э110 до и после ПИИИ, полученные с помощью АСМ. Область сканирования составляла 1 мкм². Данные АСМ хорошо коррелируют с результатами просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.10). Данные АСМ с учетом результатов ПЭМ свидетельствуют об образовании агрегатов зерен средним размером 50–100 нм на поверхности сплава после имплантации титана.

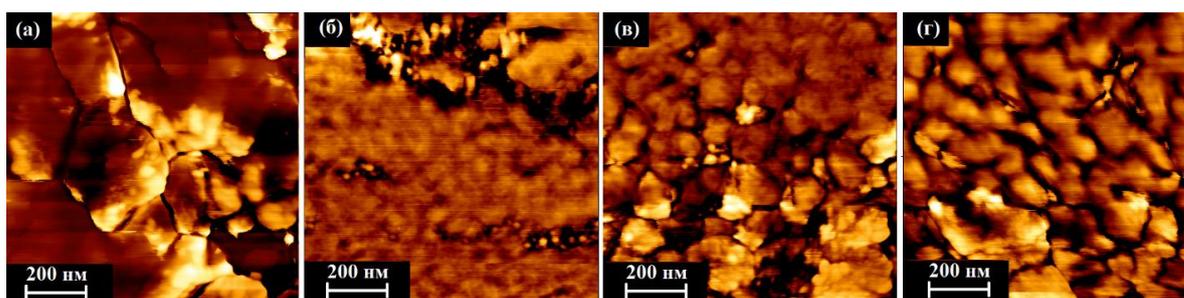


Рисунок 3.5 – АСМ-изображения фазового контраста поверхности образцов сплава Э110 до (а) и после имплантации титана в течение, мин: 5 (б), 15 (в) и 30 (г). Потенциал смещения 1500 В.

3.2. Влияние параметров ионной обработки на структуру, состав и распределение титана по глубине сплава Э110

Изменения элементного состава поверхностного слоя анализировались методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Результаты представлены в таблице 3.3. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ в области размером 60×80 мкм². Результаты показывают, что в поверхностном слое присутствуют элементы Zr, Ti, а также примеси O и Ar, захваченного из остаточной атмосферы и имплантированного в процессе ПИИИ, соответственно. Содержание титана уменьшается при увеличении потенциала смещения, что объясняется интенсификацией процесса распыления поверхности. Противоположная зависимость наблюдается для кислорода. Захват кислорода и образование оксидных соединений титана и циркония (TiO_2 и ZrO_2) при ионной имплантации также наблюдалось в работе [118]. Также известно, что цирконий и титан обладают высокой реакционной способностью по отношению к кислороду, при этом скорость окисления существенно возрастает с ростом температуры поверхности [119]. Результаты ЭДРС образцов сплава Э110 в зависимости от времени ПИИИ (табл. 3.3) также показали, что массовое содержание кислорода в имплантированных образцах находится на одном уровне или выше массового содержания кислорода в исходном образце. С увеличением времени ПИИИ наблюдается увеличение концентрации титана в приповерхностной области.

Таблица 3.3. Результаты ЭДРС образцов сплава после ПИИИ и осаждения титана.

Параметры ПИИИ		Содержание элемента, масс. %			
		Zr	Ti	O	Ar
Исходный сплав Э110		98,3±0,2	-	1,7±0,2	-
Потенциал смещения	500 В	82±3	15,6±0,5	1,8±0,5	0,47±0,05
	1000 В	85±3	12,4±0,4	2,6±0,7	0,45±0,05
	1500 В	92±4	5,11±0,12	2,7±0,6	0,46±0,05
Время имплантации	5 мин	94±4	3,6±0,2	1,5±0,2	0,40±0,07
	15 мин	93±4	5,9±0,3	2,4±0,4	0,41±0,08
	30 мин	87±3	9,5±0,4	3,0±0,8	0,51±0,05

Анализ фазового состава поверхностного слоя сплава Э110 после обработки был проведен методом рентгеновской дифракции в геометрии 2θ при угле падения рентгеновских лучей $\theta=5^\circ$. Из анализа дифрактограмм (рис. 3.6) видно, что после ПИИИ и осаждения титана в режиме с потенциалом смещения 500 В помимо рефлексов альфа фазы циркония α -Zr, присутствует рефлекс соответствующий фазе α -Ti. Данный факт свидетельствует о формировании титанового покрытия на поверхности сплава, что обусловлено низкой энергией налетающих ионов, когда процесс осаждения частиц

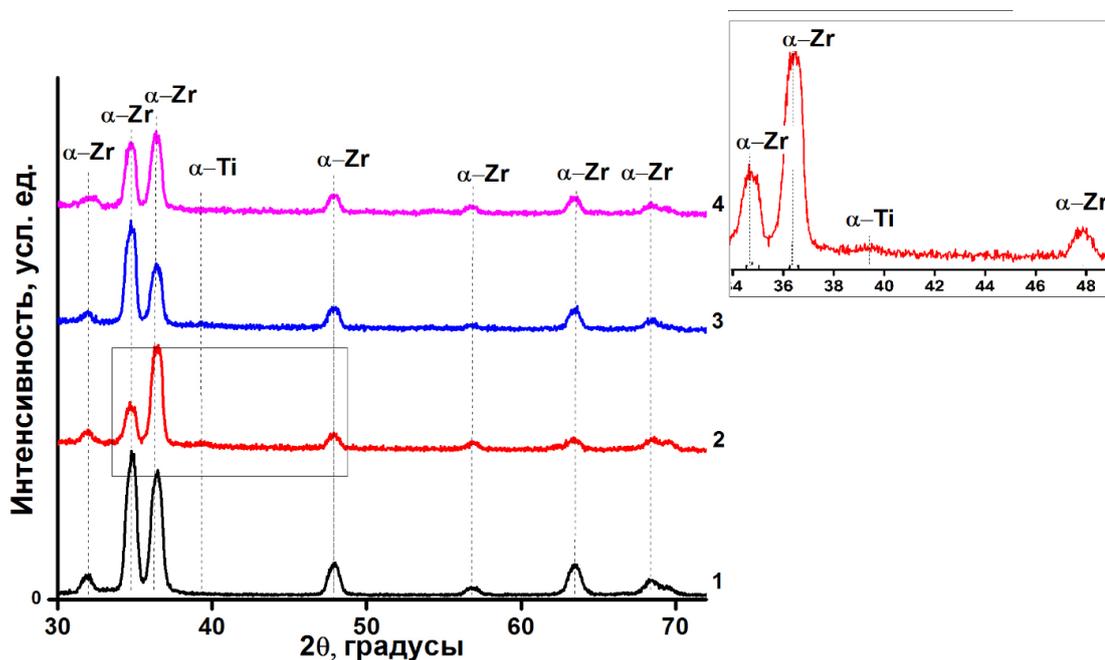


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы образцов сплава Э110 до (1) и после ПИИИ и осаждения титана при потенциале смещения 500 В (2), 1000 В (3) и 1500 В (4).

доминирует над процессами распыления поверхности и ионной имплантации. В данном случае, происходит формирование переходной области – «зоны перемешивания» циркония и титана, и осаждение титана с формированием сплошного покрытия. При обработке сплава при более высоком потенциале смещения (1000 и 1500 В), фазы α -Ti не было обнаружено. Формирование тонкого титанового слоя (<100 нм) на поверхности при смещении 1000 В также не может быть исключено ввиду трудности обнаружения рентгеновским методом. Результаты

рентгеноструктурного анализа сплава Э110 до и после ПИИИ титана в зависимости от времени имплантации с потенциалом смещения на образце 1500 В при скользящем угле падения рентгеновского пучка 5° представлены на рис. 3.7. После имплантации титана обнаружены только рефлексы фазы α -Zr с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой. Фазовый состав, параметры решетки и соотношение параметров решетки c/a

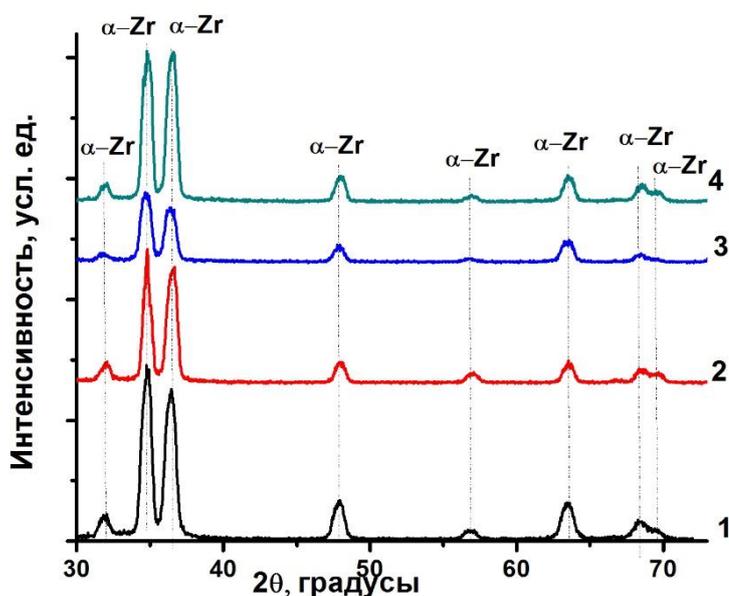


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы образцов до (1) и после ПИИИ титана в сплав Э110 при потенциале смещения 1500 В в течение, мин: 5 (2), 15 (3) и 30 (4).

после ПИИИ представлены в табл. 3.4. Стоит отметить, что рассчитанные значения соотношения параметров решетки c/a , характеризующие её искажение, увеличиваются с увеличением времени имплантации от 1,590 (исходный) до 1,593 (при 15 и 30 мин.), что, вероятно, связано с образованием дефектов при ионной имплантации.

Таблица 3.4. Результаты рентгеноструктурного анализа.

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание, %	Соотношение параметров решетки c/a
Э110 исходный	α -Zr	100	1.590
ПИИИ 500 В (15 мин)	α -Zr	93.8	1.591
	α -Ti	6.2	1.522
ПИИИ 1000 В (15 мин)	α -Zr	100	1.593
ПИИИ 1500 В (15 мин)	α -Zr	100	1.593

ПИИИ 5 мин (1500 В)	α -Zr	100	1.592
ПИИИ 30 мин (1500 В)	α -Zr	100	1.593

Анализ распределения элементов по глубине сплава после ПИИИ и осаждения титана был проведен методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда. На рисунке 3.8 представлены профили распределения элементов в исследуемых образцах. Видно, что после обработки сплава при смещении 500 В, помимо переходной области («зоны перемешивания» титана и циркония), на поверхности формируется тонкая пленка титана (рис. 3.8б). После обработки сплава при потенциале смещения 1000 В и 1500 В модифицированный слой представляет собой, в основном, «зону перемешивания» титана с цирконием. Необходимо также отметить, что на поверхности всех исследуемых образцов присутствует окисная пленка и органические загрязнения ввиду того, что перед анализом не проводилась ионная очистка поверхности.

Известно, что энергия ионов пропорциональна напряжению смещения, а

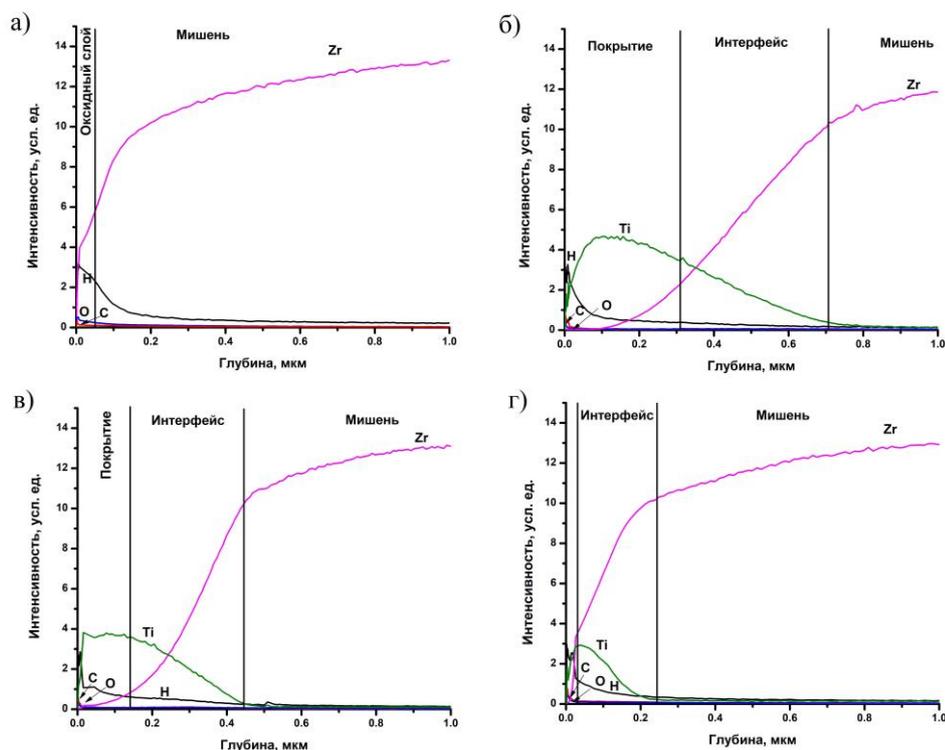


Рисунок 3.8 – Профили распределения элементов по глубине в зависимости от потенциала смещения: исходный сплав (а), 500 В (б), 1000 В (в), 1500 В (г). Время обработки 15 мин.

температура поверхности увеличивается вследствие ионной бомбардировки. Ионы с более высокой энергией оказывают непосредственное влияние на формирование «зоны перемешивания» на границе раздела с мишенью (подложкой). Тем не менее, глубина модифицированного слоя уменьшается с увеличением потенциала смещения (рис. 3.8 в и г). Это связано, по-видимому, с усилением распыления поверхности мишени ионизованными атомами (см. разд. 3.1.2), несмотря на увеличение глубины проникновения ионов в сплав с увеличением энергии налетающих ионов [120].

На рис. 3.9 представлены результаты распределения титана по глубине в зависимости от длительности ионной имплантации. Глубина проникновения ионов титана в сплав Э110 и максимум интенсивности увеличивается с увеличением времени имплантации титана и составляет (если определять по окончанию спада профиля) ~130 нм для 5 мин, ~200 нм для 15 мин и ~300 нм для 30 мин. Кроме того, на концентрационные профили оказывают влияние ионное перемешивание и распыление при взаимодействии ионизированных моноатомных и кластерных компонент дуговой плазмы с поверхностью,

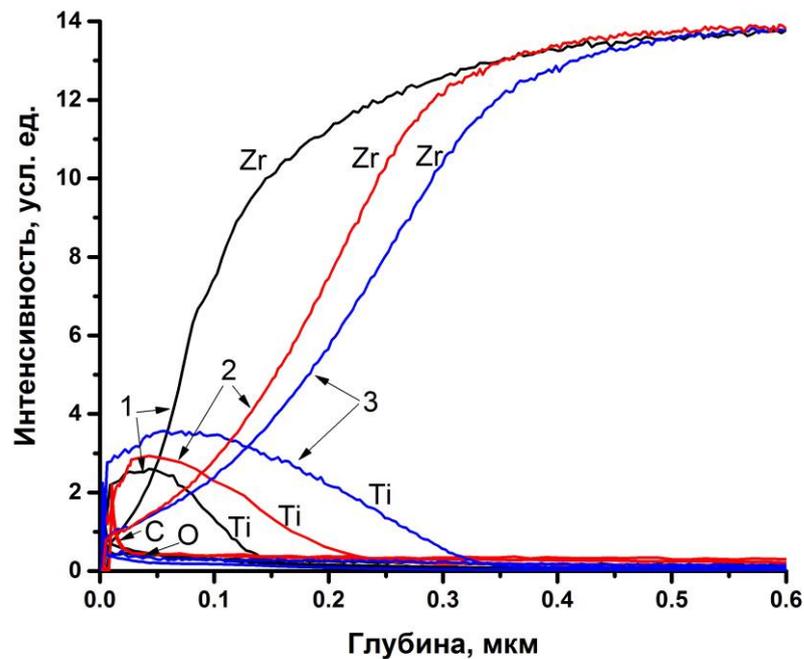


Рисунок 3.9 – Профили распределения элементов после ПИИИ в сплав Э110 в зависимости от длительности имплантации, при смещении на образце 1500В: 1 – 5 мин, 2 – 15 мин, 3 – 30 мин.

ионно-стимулированная и термическая диффузии в приповерхностном слое [121].

3.3. Микроструктура и валентное состояние атомов на поверхности

Микроструктура циркониевого сплава Э110 до и после ПИИИ титана была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии и представлена на рисунке 3.10. В исходном сплаве микроструктура представляет собой неравноосные зерна циркония размером 2–6 мкм с выпадениями ниобия вдоль границ зерен и внутри зерен α -фазы циркония (рис. 3.10а, б). Кристаллографическая структура зерен и выпадений была идентифицирована методом микродифракции электронов. Зерна циркония

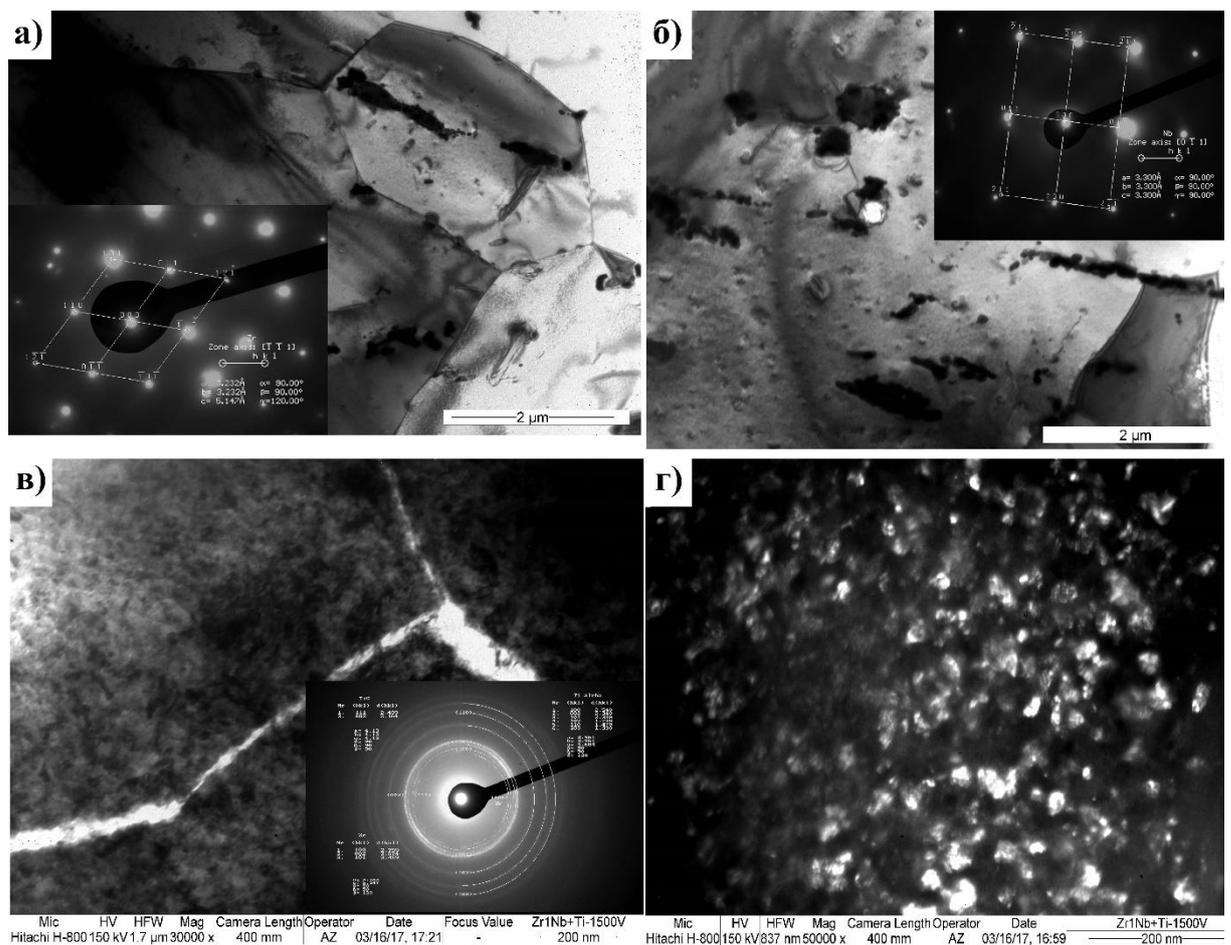


Рисунок 3.10 – Микроструктура сплава Э110: светлопольное изображение зерен Zr (а) и выпадений Nb внутри зерна (б); микроструктура модифицированного слоя при 1500 В в течение 15 мин: светлопольное (в) и темнопольное (г) изображения. Вставки на рисунках: микродифрактограммы соответствующих областей.

имеют гексагональную плотноупакованную решетку (рис. 3.10а), в то время как выпадения ниобия, наблюдаемые вдоль границ и внутри зерен, имеют объемно-центрированную кубическую решетку (рис. 3.10б). Результаты хорошо согласуются с другими работами [122–124], где выпадения, в сплавах циркония с содержанием ниобия более 0,5 масс.%, также соответствовали фазе β -Nb. Светлопольное изображение имплантированного слоя при 1500 В в течение 15 мин представлено на рис. 3.10в. Темнопольное изображение (рис. 3.10г) и анализ микродифракции показали формирование наноструктурных зерен титана с произвольной ориентацией, о чем свидетельствует мелкое и однородное распределение точек (рефлексов) на дифракционных кольцах. Аналогичные изменения микроструктуры также наблюдались после имплантации ионов углерода в зарубежный циркониевый сплав Zircaloy в работе [125]. Наноструктурированные частицы могут образовываться также при осаждении титана на поверхность сплава. Анализ микродифракции зерен Zr показывает изменение межплоскостных расстояний после ионной имплантации в сравнении с исходным сплавом, что обусловлено искажением кристаллической решетки циркония при внедрении в неё атомов титана.

На рисунке 3.11 показано распределение частиц Ti по размерам, построенное на основе ПЭМ-изображения. Более 75% частиц находятся в диапазоне 10–25 нм, более крупные не превышают 40 нм. Средний размер частиц Ti составляет около 18 ± 7 нм. Анализ формирующихся соединений на поверхности сплава после ионной имплантации был проведен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Спектры РФЭС поверхностно-легированного сплава при напряжении смещения 1500 В и длительности имплантации 15 мин представлены на рис. 3.12.

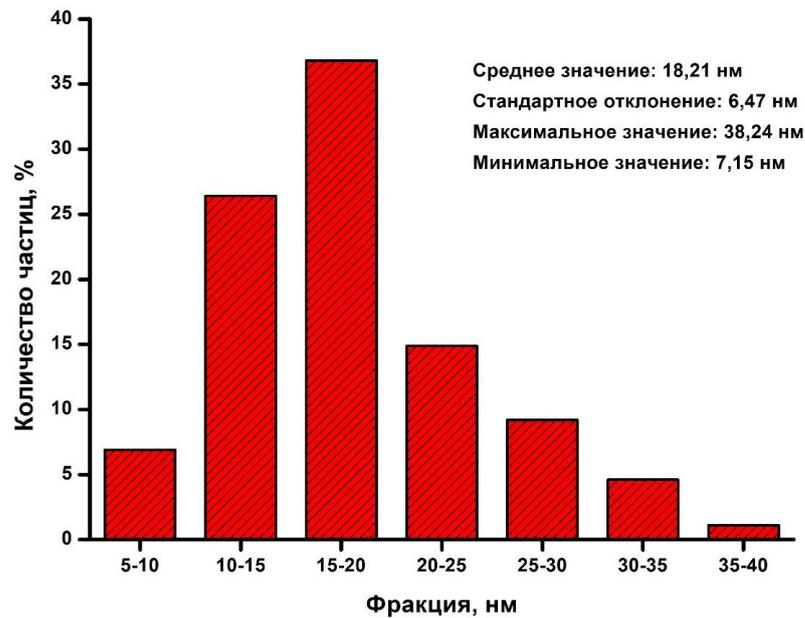


Рисунок 3.11 – Распределение частиц титана по размерам.

Спектр $Ti\ 2p$ был разложен на сумму двух компонент: Ti^{4+} (TiO_2) и Ti^{3+} (Ti_2O_3). Основные максимумы спектра линии $Ti\ 2p$ с энергиями связи 459 и 465 эВ соответствуют титану, связанному с кислородом в диоксиде титана TiO_2 [126, 127]. Стоит отметить, что концентрация Ti_2O_3 не высока (не превышает несколько процентов), точно определить концентрацию не представляется возможным из-за наложения с линией $Ti\ 2p_{3/2}$. Кроме того, максимум РФЭС-спектра $O\ 1s$ (около 530.7 эВ) соответствует кислороду, связанному с титаном в соединениях оксидов титана и циркония [128–130]. Вклад фотоэлектронов кислорода при более высоких (532.5 и 533.2 эВ) энергиях связан с соединениями углерода (загрязнением поверхности) [131,

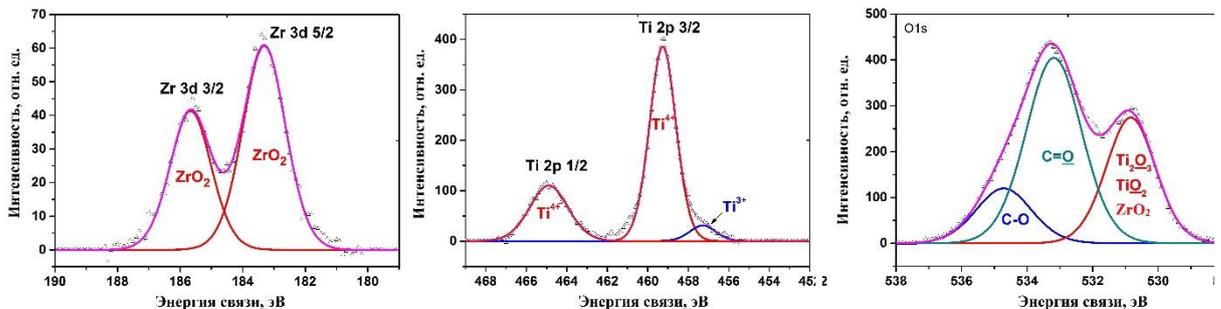


Рисунок 3.12 – РФЭС-спектры: а – $Zr\ 3d$; б – $Ti\ 2p$; в – $O\ 1s$.

132]. Анализ спектров линии Zr 3d показал, что цирконий связан с кислородом в соединении диоксида циркония ZrO_2 [133–135].

3.4. Выводы

1. Выявлено, что при ПИИИ и осаждении титана из плазмы дугового разряда на поверхности циркониевого сплава образуются микрокапли титана и кратеры от микронных до исчезающе малых размеров. С увеличением энергии имплантированных ионов и времени имплантации от 5 до 30 мин количество кратеров увеличивается. Образование подобных кратеров на поверхности вызвано, по-видимому, бомбардировкой ускоренными ионизированными кластерами, формирующимися в облаке испарившихся атомов.

2. При потенциалах смещения до 1000 В на поверхности сплава формируется имплантированный слой представляющий собой «зону перемешивания» титана и циркония, и тонкое титановое покрытие, в то время как при потенциале смещения 1500 В покрытие не формируется. Увеличение энергии бомбардирующих ионов приводит к уменьшению толщины формируемого слоя и увеличению шероховатости поверхности, что обусловлено усилением процессов распыления поверхности.

3. Микроструктура поверхности становится более развитой с увеличением времени имплантации при потенциале смещения 1500 В, при этом формируется мелкозернистая структура со средним размером зерна ~20 нм, и с агрегатами этих зерен размером ~50–100 нм. Глубина проникновения титана увеличивается с увеличением времени имплантации, максимум концентрации титана смещается в область более высоких глубин. Наблюдаемый сдвиг максимума распределения имплантированных ионов до глубин 30 нм и более связан, по-видимому, с диффузией атомов титана в сплаве при повышении температуры образцов в процессе имплантации, а

также с особенностями распыления образца тлеющим разрядом аргона в процессе измерения этих распределений.

4. На поверхности имплантированного слоя формируются оксидные соединения, преимущественно TiO_2 и ZrO_2 , что свидетельствует об окислении поверхности наноструктурных частиц титана и межзеренного пространства. Фазовый состав циркониевого сплава не изменился после ПИИИ, однако наблюдаемое искажение кристаллической решетки, определяемое соотношением ее параметров c/a , связано, очевидно, с внедрением в решётку атомов титана.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ, СОРБЦИЮ И ЗАХВАТ ВОДОРОДА СПЛАВОМ Э110

Разработка защитных слоев и покрытий от проникновения водорода требует детального исследования механизмов взаимодействия водорода с защитным слоем, влияния параметров обработки сплава на кинетику сорбции водорода и механические свойства поверхности. Не менее важной задачей является оценка коррозионной стойкости сплава с модифицированной поверхностью, для предотвращения ускоренного окисления оболочек из циркониевых сплавов при эксплуатации. Таким образом, глава посвящена выбору оптимальных параметров ПИИИ и осаждения титана для снижения проникновения водорода в сплав Э110, исследованию механизмов взаимодействия и захвата водорода для описания процессов, приводящих к снижению наводороживания сплава, а также оценке коррозионной стойкости сплава после модифицирования.

4.1. Влияние параметров ионной имплантации и осаждения титана на кинетику поглощения водорода циркониевым сплавом

В данном разделе устанавливаются закономерности изменения кинетических процессов наводороживания циркониевого сплава с модифицированным поверхностным слоем, сформированном методом ПИИИ и осаждения титана. Для изучения кинетики наводороживания использовался автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller. Наводороживание проводилось из газовой фазы при температуре 400 °С и начальном давлении водорода в камере ~2 атм. в течение 1 часа.

Типичные кривые поглощения водорода образцами сплава Э110 после ПИИИ и осаждения титана в зависимости от потенциала смещения представлены на рисунке 4.1. После ионной обработки поверхности интенсивность поглощения водорода снижается по сравнению с исходным

сплавом Э110. Стоит отметить, что низкая интенсивность наводороживания исходного сплава обусловлена наличием оксидного слоя на поверхности. Ранее было показано, что наводороживание проходит более интенсивно в отсутствие оксидного слоя при травлении непосредственно перед помещением образца в камеру, а также при ионной очистке и последующем нанесении никелевого покрытия для защиты циркониевого сплава от окисления [136, 137]. В представленных экспериментах на поверхности исходного образца был оксидный слой, что также подтверждается результатами оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда, представленными на рис. 3.8а. Известно, что оксидные слои, такие как ZrO_2 и TiO_2 , являются барьерными, что значительно снижает скорость проникновения водорода [138–140].

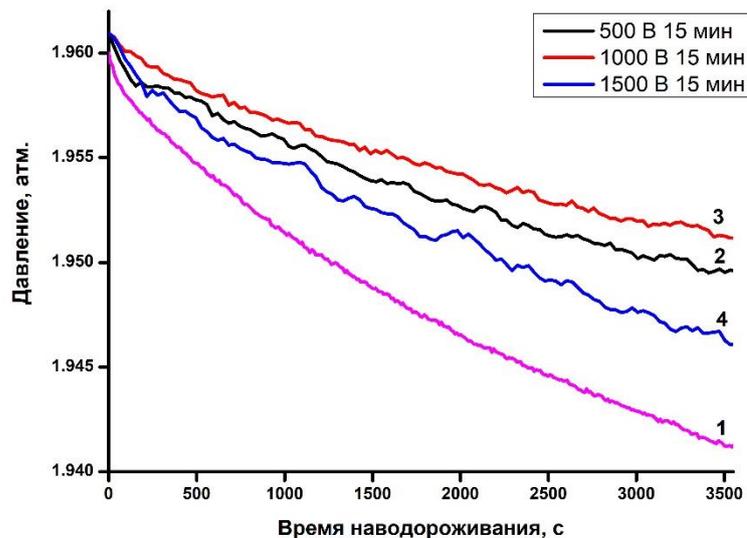


Рисунок 4.1 – Кинетические кривые падения давления водорода в камере при наводороживании образцов сплава Э110 после ПИИИ и осаждения титана в течение 15 мин: 1 – исходный сплав, 2 – ПИИИ 500 В, 3 – ПИИИ 1000 В, 4 – ПИИИ 1500 В.

Изменение потенциала смещения приводит к изменению интенсивности поглощения водорода сплавом: скорость поглощения водорода уменьшается с увеличением потенциала смещения от 500 В до 1000 В и слегка увеличивается при дальнейшем увеличении смещения до 1500 В. Анализ распределения элементов (рис. 3.8б) показал, что на поверхности сплава после ПИИИ и осаждения титана при 500 В формируется тонкое титановое

покрытие, что должно оказывать негативное воздействие на защитные свойства ввиду того, что титан обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к водороду [141]. Однако присутствие кислорода в титановом слое значительно уменьшает проницаемость и захват водорода, что приводит к снижению интенсивности поглощения водорода в сравнении с необработанным сплавом. В свою очередь, снижение наводороживания модифицированного сплава при ионной обработке с потенциалом смещения 1000 В, может быть отнесено к изменениям структуры, включая дефектную структуру, образованную при бомбардировке ионами титана. Увеличение наводороживания сплава при увеличении напряжения смещения до 1500 В в сравнении с потенциалом смещения 1000 В, вероятно обусловлено меньшей толщиной модифицированного слоя. Также необходимо отметить, что увеличение шероховатости приводит к увеличению эффективной площади поверхности, взаимодействующей с водородом, что может также приводить к повышению интенсивности поглощения водорода.

Кинетические кривые поглощения водорода также были проанализированы в зависимости от длительности ПИИИ при потенциале

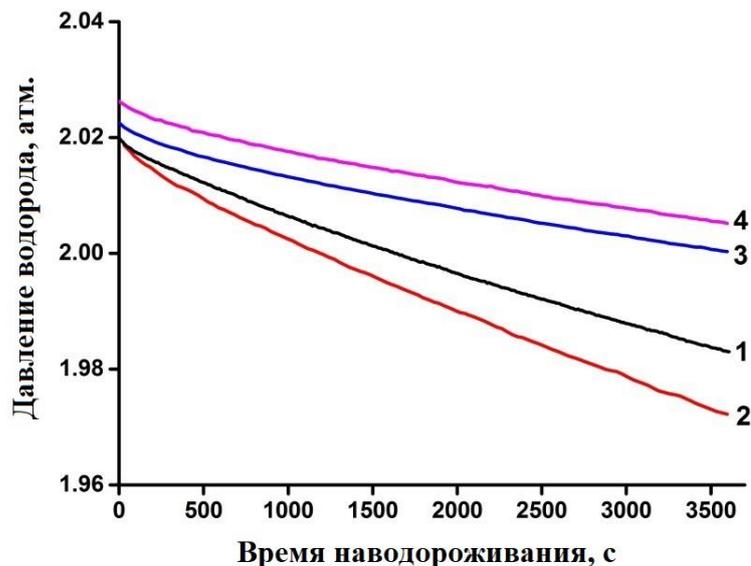


Рисунок 4.2 – Кинетические кривые падения давления водорода в камере при наводороживании образцов поверхностно-легированного сплава Э110 в зависимости от длительности ПИИИ: 1 – исходный, 2 – 5 мин, 3 – 15 мин, 4 – 30 мин.

смещения 1500 В (рис. 4.2). Снижение интенсивности наводороживания сплава Э110 наблюдается для образцов, поверхностно-легированных титаном, за исключением образца, имплантированного в течение 5 мин.

Для оценки скорости наводороживания сплава были рассчитаны скорости сорбции водорода по кинетическим кривым падения давления водорода в камере на линейных участках, используя следующую формулу:

$$q = \frac{V}{t \cdot S} \frac{P_0 - P}{P}, \quad (4.1)$$

где V – объем камеры (175 см^3), t – время наводороживания, S – эффективная площадь поверхности образцов, см^2 , P and P_0 – конечное и начальное давление водорода в камере, атм.

Рассчитанные значения скорости сорбции водорода исследуемыми образцами представлены в таблице 4.1. Из таблицы видно, что скорость сорбции водорода уменьшается в 1,9 раза и 2,6 раза при ПИИИ в течение 15 мин и 30 мин, соответственно. Однако скорость сорбции водорода возрастает с $0,89 \times 10^{-4}$ для исходного сплава до $1,1 \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{H}_2 / (\text{с} \cdot \text{см}^2)$ для сплава, модифицированного в течение 5 мин. Необходимо также отметить, что сравнение проводилось с исходным циркониевым сплавом, содержащим поверхностную оксидную пленку. Скорость поглощения водорода в основном зависит от скорости адсорбции водорода на поверхности и диффузии через модифицированный слой. На поверхности после ПИИИ образуются оксиды титана и циркония, которые играют важную роль в снижении проникновения водорода в сплав циркония. Кроме того, снижению диффузии водорода может быть обусловлено увеличением толщины модифицированного слоя с увеличением длительности ПИИИ (см. рис. 3.9). Увеличение скорости наводороживания сплава после ПИИИ в течение 5 мин может быть обусловлено низкой толщиной модифицированного слоя и отличным составом образовавшихся оксидов на поверхности во время захвата кислорода из остаточной атмосферы при охлаждении образца в камере. Предполагается, что образовавшиеся оксиды на поверхности

образца, обработанного в течение 5 мин, имеют меньшую толщину и, возможно, другую структуру и состав (из-за более низкого содержания титана), чем оксиды, образующиеся при длительной имплантации. Таким образом, предполагается, что основными причинами повышения скорости поглощения водорода поверхностно-легированным сплавом в течение 5 мин является низкая толщина оксидного слоя на поверхности и состав сформированных оксидов.

Таблица 4.1. Скорость сорбции водорода сплавом Э110 до и после ПИИИ.

Образец	Скорость сорбции $Q, \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ H}_2 / (\text{с} \cdot \text{см}^2)$	Относительное снижение скорости сорбции $Q_{\text{исх}}/Q$	Абсолютная концентрация водорода $C_{\text{H}}, \text{ ppm}$
Исходный сплав с поверхностной оксидной пленкой	0,89	-	1110±30
5 мин 1500 В	1,10	0,8	1390±40
15 мин 1500 В	0,47	1,9	210±10
30 мин 1500 В	0,34	2,6	180±10

Для исследования влияния оксидов, формирующихся на поверхности после ПИИИ, на кинетику поглощения водорода циркониевым сплавом, была проведена оценка поглощения водорода образцами без поверхностных оксидных соединений. В работах [142–144] было отмечено, что наводороживание циркониевых и титановых сплавов зависит от образующихся на поверхности оксидов и значительно усиливается при их отсутствии. В том числе, было показано, что поглощение водорода технически чистым титановым сплавом значительно выше в случае ионного травления и последующего осаждения никелевого покрытия из-за отсутствия оксидов на поверхности и каталитических свойств никеля [145]. Таким образом, для защиты поверхности, как исходного сплава, так и сплава после ПИИИ, от окисления в атмосфере осаждалось Ni покрытие методом магнетронного распыления. Предварительно перед осаждением Ni покрытия проводилась ионная очистка поверхности (Ar^+) низкоэнергетичным ионным источником при напряжении 1500 В в течение 3 мин для удаления поверхностных загрязнений и сформированной оксидной пленки.

На рис. 4.3 приведены сравнительные кривые поглощения водорода сплавом Э110 до и после ПИИИ и осаждения Ni. Видно, что после очистки поверхности и осаждения никелевого покрытия интенсивность наводороживания циркониевого сплава увеличивается в сравнении с модифицированным сплавом без покрытия. В то же время наводороживание поверхностно-легированного сплава с покрытием Ni ниже, чем исходного сплава с покрытием Ni, что указывает на снижение скорости диффузии водорода через модифицированный слой. Линейный характер поглощения

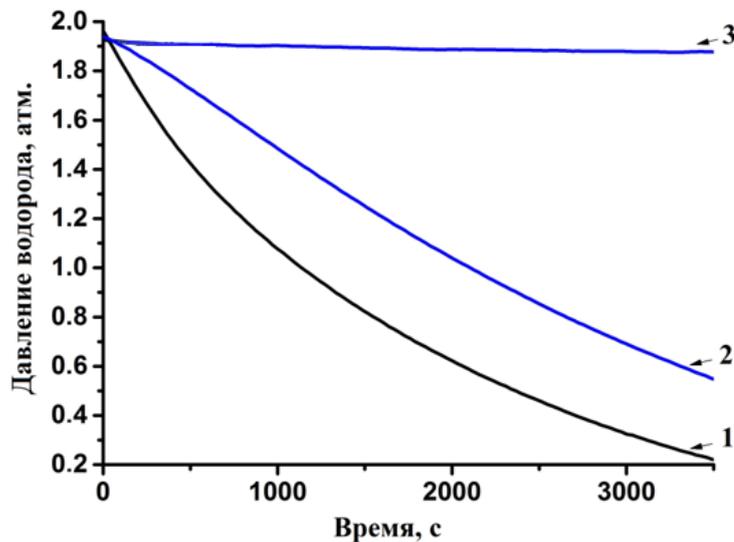


Рисунок 4.3 – Кинетические кривые поглощения водорода образцами: 1 –исходный сплав Э110 с Ni покрытием, 2 – имплантированный титаном (15 мин) сплав Э110 с Ni покрытием, 3 –имплантированный титаном (15 мин) сплав Э110.

водорода до 1500 секунд для образца, имплантированного титаном с никелевым покрытием также указывает на снижение скорости диффузии водорода через модифицированный слой. Измеренные концентрации водорода в образцах, покрытых Ni, составили (1650 ± 20) ppm и (2250 ± 50) ppm для имплантированного титаном (15 мин) и исходного сплава Э110, соответственно. Таким образом, было показано, что оксидные соединения циркония и титана, формирующиеся на поверхности сплава после ПИИИ, играют основную роль в снижении поглощения водорода поверхностно-легированным сплавом. При этом имплантированный титаном слой снижает

скорость диффузии водорода, а присутствие TiO_2 на поверхности улучшает барьерные свойства от проникновения водорода.

4.2. Влияние микрокапельной фракции на поверхности сплава на кинетику наводороживания и механические свойства циркониевого сплава

В данном разделе устанавливалось влияние фильтрации плазменного потока от микрокапельной фракции при ПИИИ титана в циркониевый сплав на его механические свойства и кинетику наводороживания.

Для фильтрации плазменного потока использовался коаксиальный плазменный фильтр жалюзийного типа, подробно описанный в разделе 2.2. ПИИИ титана в циркониевый сплав проводилась в режимах без фильтрации плазменного потока и с фильтрацией, соответственно. Образцы сплава диаметром 30 мм и толщиной 1 мм предварительно были отполированы до средней шероховатости R_a $0,05 \pm 0,01$ мкм. Остаточное давление в камере составляло $2,5 \times 10^{-3}$ Па. Предварительно образцы подвергались ионной

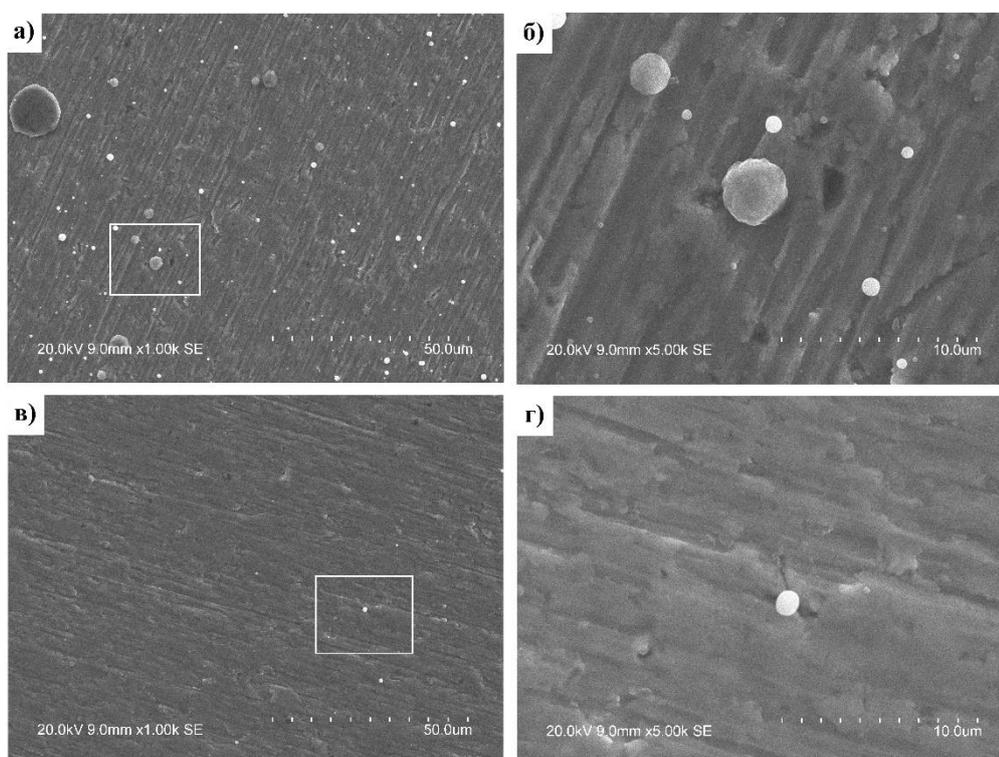


Рисунок 4.4 – СЭМ изображения поверхности сплава после ПИИИ без фильтрации (а, б) и с фильтрацией плазменного потока (в, г).

очистке в плазме тлеющего разряда при напряжении 1500 В в течение 3 мин. Параметры процесса ПИИИ: давление аргона 0,15 Па, ток дуги 70 А, импульсное напряжение смещения 1500 В, частота следования импульсов 10^5 имп/с и длительность импульсов 5 мкс, время имплантации 15 мин.

Изображения поверхности сплава после ПИИИ, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, представлены на рис. 4.4. На поверхности видны следы полировки и осажденные микрочастицы из плазмы дугового разряда. Без фильтрации плазменного потока, на поверхности осаждаются изолированные микрочастицы сферической формы в диапазоне размеров 0,1-7,5 мкм, которые покрывают около 6% от общей площади поверхности образца (рис. 4.4а, б). Применение плазменного фильтра значительно уменьшает количество микрочастиц (менее 1-2 % от общей площади, см. рис. 4.4в), размер которых не превышает 2 мкм в диаметре (рис. 4.4г).

Поверхность сплава после ПИИИ также была проанализирована методом атомно-силовой микроскопии. АСМ-изображения образцов до и после имплантации титана показаны на рис. 4.5. Пики, соответствующие микрокаплям на поверхности, хорошо видны после ПИИИ без фильтрации плазменного потока (рис. 4.5б). Размеры наблюдаемых микрокапель составили до 2 мкм в высоту. Из изображения (рис. 4.5в) также видно, что применение плазменного фильтра уменьшает количество микрокапель, которые явно не были обнаружены на поверхности.

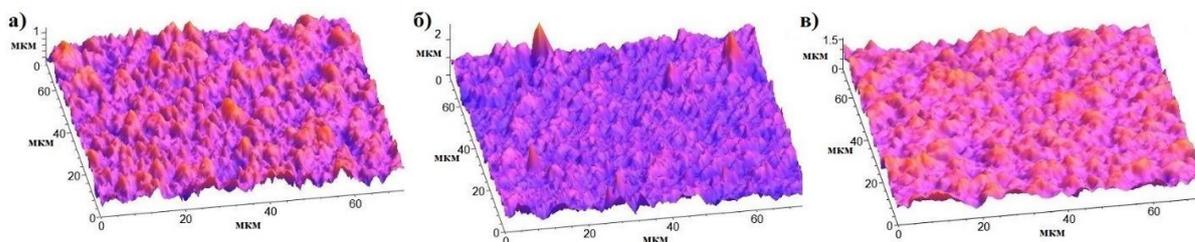


Рисунок 4.5 – АСМ-изображения морфологии поверхности сплава: а) исходный; б) после ПИИИ титана без ПФ; в) после ПИИИ титана с ПФ.

Кинетические кривые поглощения водорода при насыщении образцов сплава, имплантированных в режимах с фильтрацией плазменного потока и без фильтрации представлены на рисунке 4.6. Наводороживание проводилось из газовой фазы при температуре 400 °С в течение 2 часов. Интенсивность поглощения водорода для образцов сплава, имплантированных титаном методом ПИИИ значительно ниже, чем для исходного сплава, что

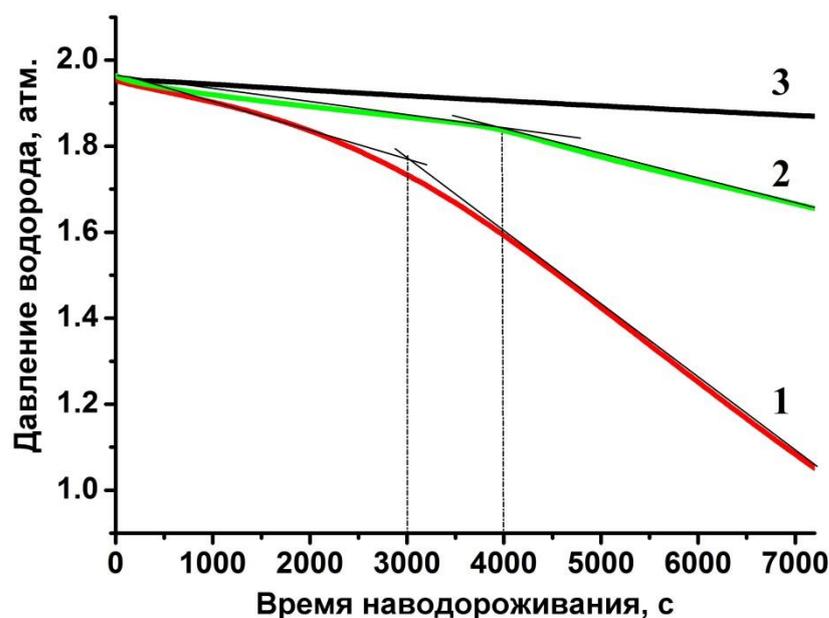


Рисунок 4.6 – Кинетические кривые наводороживания образцов: 1 – исходный сплав, 2 – без ПФ, 3 – с ПФ.

свидетельствует о повышении защитных свойств от проникновения водорода. Необходимо отметить различие в характере кривых поглощения: наблюдается линейная зависимость для образца, имплантированного с ПФ и не линейная для исходного сплава и имплантированного титаном без ПФ.

Для оценки скорости наводороживания были рассчитаны значения скорости сорбции водорода по формуле (4.1). Для образцов исходного сплава (кривая 1) и имплантированного без ПФ (кривая 2), кривые были разбиты на два линейных участка, как показано на рис. 4.6. Соответственно, расчет скорости сорбции для данных образцов проводился по линейным участкам кривых. Результаты расчетов представлены в таблице 4.2. Скорость сорбции водорода для образца, имплантированного титаном без ПФ увеличивается от $0,21 \times 10^{-3}$ до $0,43 \times 10^{-3}$ $\text{см}^3\text{H}_2/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ после 4000 с наводороживания, что

связано с проникновением водорода через диффузионный барьер (имплантированный слой) и началом хрупкого разрушения циркониевого сплава за счет образования δ -гидридов циркония. В свою очередь, скорость сорбции водорода исходным сплавом увеличивается через 2400 с наводороживания с $0,52 \times 10^{-3}$ до $1,98 \times 10^{-3}$ $\text{см}^3\text{H}_2/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$, что также обусловлено образованием δ -гидридов циркония.

Проанализировав средние значения скорости сорбции водорода (табл. 4.2) видно, что ПИИИ титана с фильтрацией плазменного потока позволяет снизить скорость сорбции водорода в 18,3 раза, в то время как без фильтрации в 4,3 раза, в сравнении с исходным образцом сплава.

Таблица 4.2. Значения скорости сорбции водорода исследуемыми образцами.

Образец	Скорость сорбции водорода, $\times 10^{-4}$ $\text{см}^3\text{H}_2/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$		
	Участок 1	Участок 2	Среднее значение
Исходный сплав	5,2	19,8	13,7
после ПИИИ без ПФ	2,1	4,3	3,2
после ПИИИ с ПФ	0,74	0,74	0,74

Для изучения структурно-фазового состояния сплава после ПИИИ и наводороживания был проведен рентгеноструктурный анализ в режиме асимметричной съемки (угол падения рентгеновских лучей θ составлял 3°). Фазовый состав поверхностного слоя сплава до и после ПИИИ титана не изменился (рис. 4.7а). Циркониевый сплав имеет однофазную гексагональную структуру с параметрами решетки: $a=3.2270 \text{ \AA}$ и $c=5.1472 \text{ \AA}$.

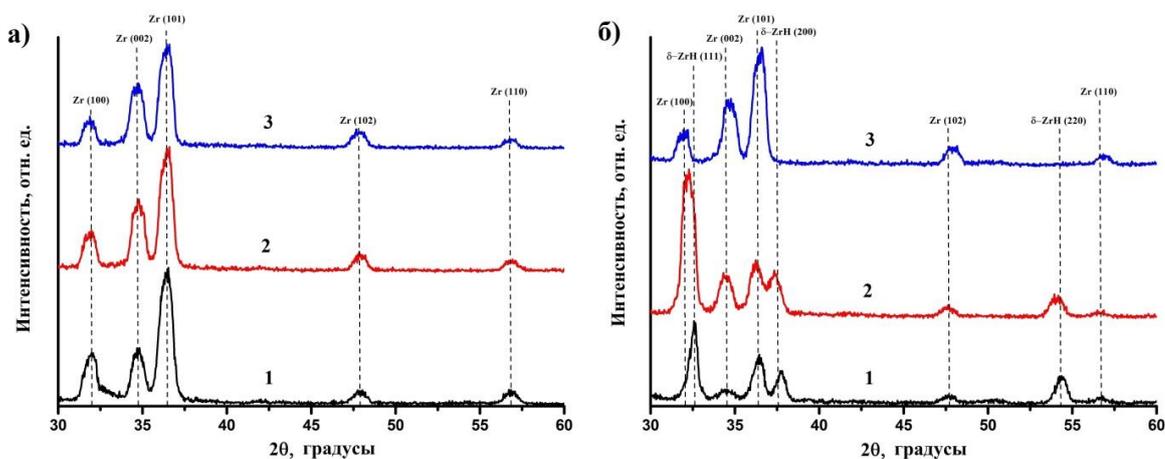


Рисунок 4.7 – Рентгеноструктурный анализ образцов до (а) и после наводороживания (б): 1 – исходный, 2 – имплантированный титаном без ПФ, 3 – имплантированный титаном с ПФ.

Однако после имплантации Ti наблюдается небольшое увеличение параметров решетки $a=3,2306 \text{ \AA}$ и $c=5,1573 \text{ \AA}$, связанное с внедрением водорода в решетку циркония. После наводороживания в исходном образце и имплантированном титаном без ПФ была обнаружена фаза δ -гидрида циркония с параметром кубической решетки $a=4.7966 \text{ \AA}$ (рис. 4.7б). Объемная концентрация гидридной фазы составляет 52% и 49% в исходном и имплантированном титаном без ПФ образцах, соответственно. Измеренные абсолютные концентрации водорода в исследуемых образцах также подтверждают высокое содержание водорода в исходном образце и имплантированном титаном без ПФ (см. табл. 4.2). С другой стороны, в образце сплава, модифицированного методом ПИИИ с использованием ПФ, после наводороживания гидридных фаз не было обнаружено, что связано со снижением скорости сорбции водорода за счет уменьшения микрокапельной фракции на поверхности сплава.

Несмотря на низкую концентрацию водорода в образце после ПИИИ титана с ПФ (206 ppm), водород преимущественно распределен в модифицированном слое, что подтверждают данные профилей

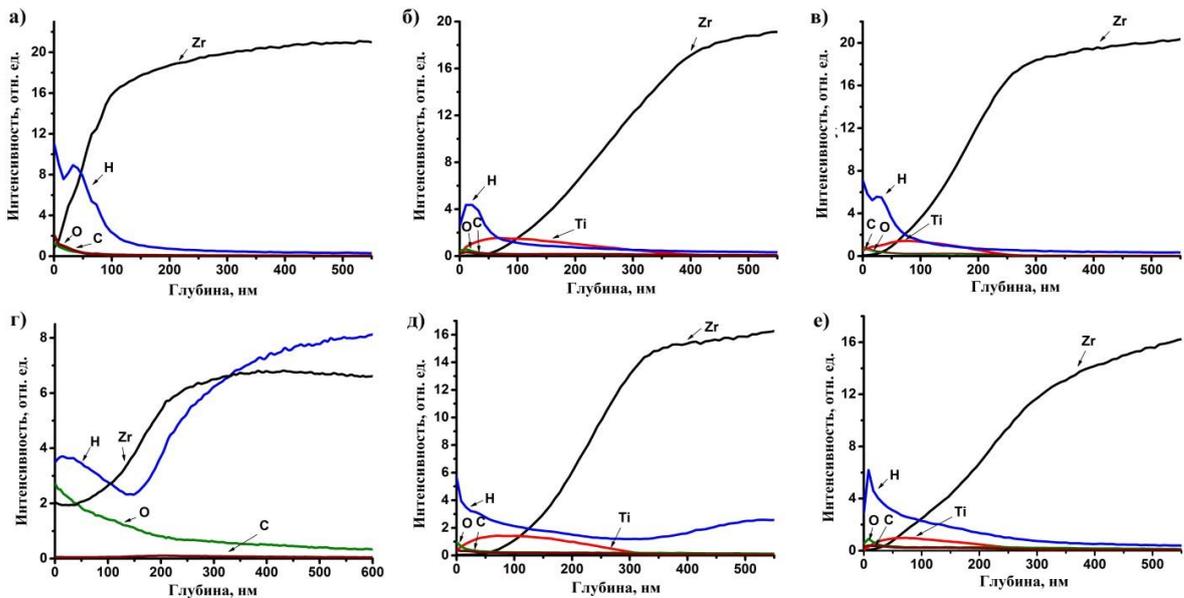


Рисунок 4.8 – Профили распределения элементов по глубине в образцах: а) исходный сплав; б) ПИИИ без ПФ; в) ПИИИ с ПФ; г) исходный наводороженный; д) ПИИИ без ПФ наводороженный; е) ПИИИ с ПФ наводороженный.

распределения элементов, полученные методом оптической спектрометрии плазмы тлеющего разряда (рис. 4.8е). Учитывая низкий предел растворимости водорода в α -фазе циркония (несколько ppm), отсутствие гидридных фаз может быть связано с преимущественным захватом водорода дефектами кристаллической структуры. В случае ПИИИ титана без фильтрации плазменного потока, водород проникает в глубину сплава через модифицированный слой и накапливается там с образованием хрупких гидридных фаз циркония (рис. 4.8д). Аналогичное поведение наблюдается и для исходного сплава, однако, в данном случае водород проникает через поверхностный оксидный слой (рис. 4.8г). Анализ профилей также показал градиентное распределение титана по глубине сплава после ПИИИ, причем глубина модифицированного слоя составляет примерно 325 нм без ПФ (рис. 4.8б) и 250 нм с ПФ (рис. 4.8в), соответственно. Уменьшение толщины модифицированного слоя при применении ПФ связано с уменьшением эффективности пропускания плазменного потока, что было подробно рассмотрено в работе [146, 147].

Таким образом, повышенная скорость сорбции водорода после ПИИИ без фильтрации плазменного потока связана с осаждением большого количества микрокапель на поверхности материала. С одной стороны, наличие микрокапель на поверхности негативно сказывается на однородности модифицированного слоя, что оказывает негативный эффект на защитных свойствах слоя от проникновения водорода. С другой стороны, микрокапли могут сами являться путями ускоренной диффузии водорода вглубь сплава. Известно, что микрокапли, осаждаемые на поверхности из плазмы вакуумно-дугового разряда, состоят в основном из титана [148]. Титан, в свою очередь, обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к водороду, что также может приводить к проникновению водорода через модифицированный слой и последующему накоплению водорода в глубине сплава. Ввиду этого, применение ПФ во время

имплантации титана важно с точки зрения формирования защитного слоя от проникновения водорода.

Для оценки изменения механических свойств сплава после ПИИИ и наводороживания были проведены измерения микротвердости по Виккерсу. Индентирование образцов проводилось с использованием алмазного индентора. На рисунке 4.9 показаны результаты измерения микротвердости как средние значения по трем измерениям при 22 нагрузках в диапазоне от 5 до 300 мН.

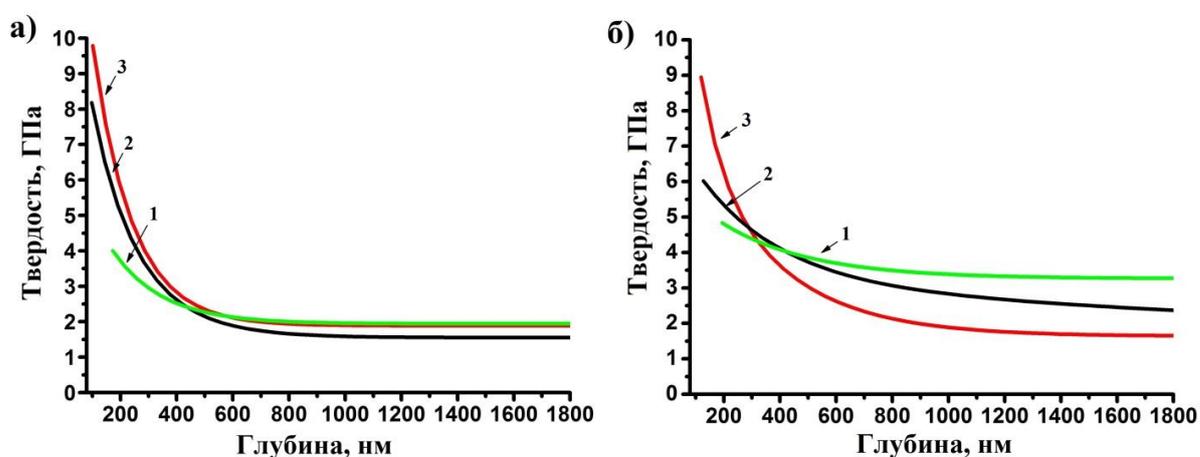


Рисунок 4.9 – Зависимость микротвердости от глубины индентирования образцов сплава до (а) и после (б) насыщения водородом: 1 – исходный, 2 – ПИИИ без ПФ, 3 – ПИИИ с ПФ.

Значения микротвердости образцов, имплантированных титаном, значительно выше, чем значения для исходного образца сплава (рис. 4.9а). Повышенные значения твердости наблюдаются вплоть до глубины индентации 400 нм. Тем не менее, нет существенной разницы между твердостью сплава после ПИИИ с применением ПФ и без него. Значения микротвердости на глубине индентирования 200 нм приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Сравнение микротвердости образцов сплава до и после ПИИИ и наводороживания при глубине индентирования 200 нм.

Образец	Микротвердость, ГПа	
	до наводороживания	после наводороживания
исходный сплав	3.73±0.22	4.81±0.29
после ПИИИ без ПФ	5.10±0.31	5.36±0.32
после ПИИИ с ПФ	5.87±0.35	6.30±0.38

Увеличение микротвердости поверхностного слоя после ПИИИ от 3,7 ГПа до 5,9 ГПа с ПФ и до 5,1 ГПа без ПФ вероятно связано с формированием

оксидного поверхностного слоя и твердорастворным упрочнением. Повышение механических свойств и, в частности, твердости, также наблюдалось при имплантации титана в алюминий, нержавеющую сталь и др. [149–151]. После наводороживания, значения микротвердости возрастают незначительно при глубине индентации 200 нм. Тем не менее, микротвердость приповерхностного слоя (менее 200 нм) имплантированных образцов уменьшается после наводороживания, что может быть связано с восстановлением оксидной пленки на поверхности, оказывающей влияние на твердость при малых нагрузках, а также с «захваченным» водородом, который может способствовать релаксации напряжений и подвижности дефектов при взаимодействии с дефектной структурой модифицированного слоя. Повышение микротвердости после наводороживания как исходного сплава, так и сплава после ПИИИ без ПФ наблюдается только на глубине индентирования свыше 1 мкм. Изменение твердости в данном случае обусловлено формированием δ -гидридов циркония с различным содержанием водорода в решетке гидроксида. Так, в работе [152] было показано, что микротвердость δ -гидридов циркония увеличивалась до 2,5-3 ГПА с увеличением концентрации водорода до 62,5 ат. %.

4.3. Эволюция дефектной структуры сплава после ионной имплантации и наводороживания

Дефектная структура образцов изучалась методом позитронной спектроскопии с использованием пучка позитронов различных энергий. В качестве источника позитронов использовался изотоп ^{22}Na с активностью 1,8 ГБк. Энергия позитронов изменялась дискретно от 0,2 до 35 кэВ с шагом 300-400 эВ при низких энергиях и 1-2 кэВ при более высоких энергиях соответственно. Варьируя значения энергии позитронов, осуществлялся контроль глубины проникновения и аннигиляции позитронов, что позволило

провести послойный анализ дефектной структуры образцов после имплантации титана и наводороживания.

После попадания позитронов в материал протекают процессы термализации и последующей диффузии и аннигиляции позитронов с окружающими его электронами. В процессе диффузии позитроны могут быть захвачены дефектами, такими как вакансии, вакансионные кластеры или дислокации. В результате аннигиляции позитронов происходит испускание γ -кванта с энергией 511 кэВ. Если позитрон сталкивается с электроном имеющим ненулевой импульс, энергия полученных аннигиляционных γ -квантов сдвигается на величину доплеровского сдвига относительно значения 511 кэВ [153]. В то же время, если позитроны попадают в некоторую дефектную область, вероятность их аннигиляции с электронами с бóльшим импульсом ниже, поэтому линия 511 кэВ энергетического спектра будет более узкой, чем в бездефектном материале. Состояние дефектной структуры можно оценить, проанализировав энергетический спектр доплеровского уширения аннигиляционных γ -квантов. Из спектров можно выделить два параметра: S – соответствующий аннигиляции позитронов с валентными электронами и W – соответствующий аннигиляции позитронов с остовными электронами. Таким образом, S -параметр является чувствительным к дефектам открытого объема (вакансии, вакансионные кластеры, дислокации), а W -параметр – чувствительным к химическому окружению в зоне аннигиляции.

Зависимость S - и W -параметров от энергии позитронов представлена на рисунке 4.10. Средняя глубина проникновения позитронов при максимальной энергии (35 кэВ) в Zr составляет 1,75 мкм. Начальные низкие значения S -параметра, характерные для всех образцов, соответствуют аннигиляции позитронов в поверхностной области. С увеличением энергии позитронов S -параметр достигает максимума при энергии 2,5-3 кэВ в образцах сплава, модифицированных методом ПИИИ при различных потенциалах смещения.

Для исходного образца сплава Э110 S-параметр выходит на насыщение при энергии 2 кэВ и сохраняет свое значение при более высоких энергиях позитронов. В случае модифицированных титаном образцов, значительное увеличение S-параметра указывает на образование большого количества дефектов внутри модифицированной области.

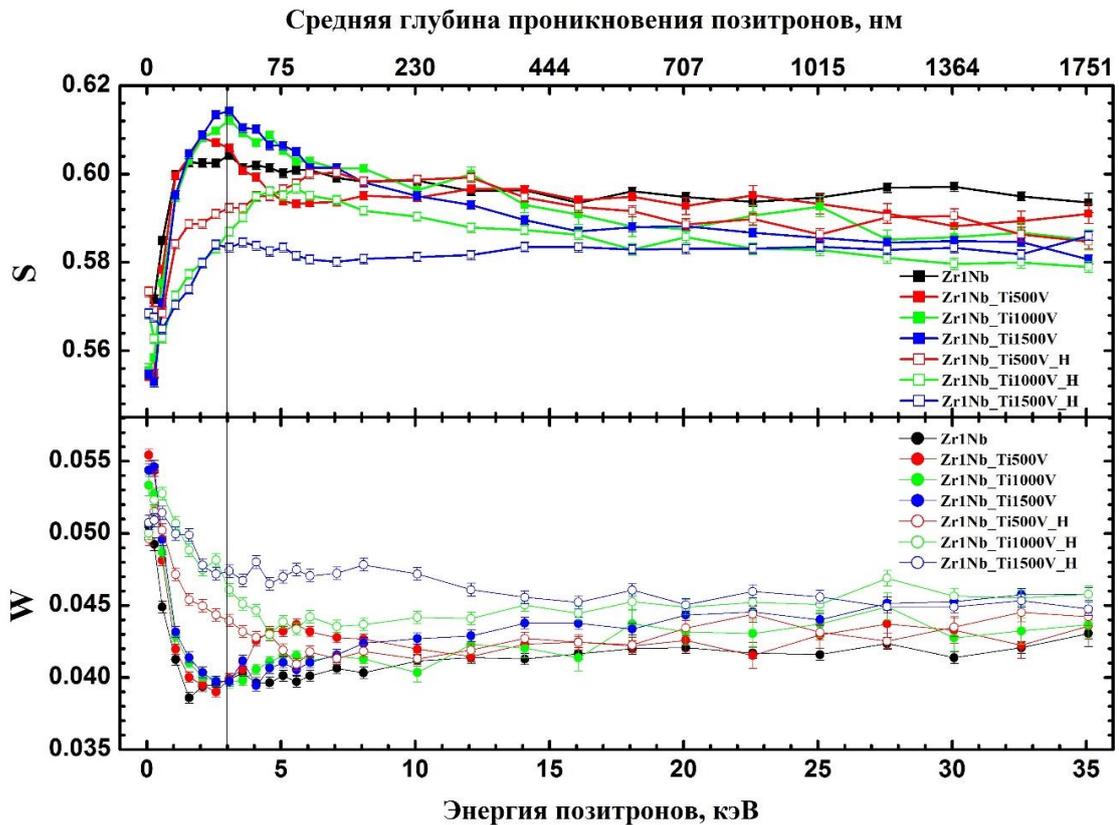


Рисунок 4.10 – Зависимость S- и W-параметров от энергии позитронов в образцах сплава Э110 после ПИИИ и осаждения титана и наводороживания.

Глубина этой дефектной области зависит от потенциала смещения, прикладываемого при ПИИИ и осаждении титана, и может быть оценена как ~80 нм при смещении 500 В и ~350-400 нм при смещении 1000 В и 1500 В. Аннигиляция позитронов на глубине свыше 400 нм соответствует аннигиляции в объеме сплава (также как для исходного сплава без обработки). Концентрация дефектов увеличивается с увеличением импульсного потенциала смещения, о чем свидетельствует увеличение S-параметра. При этом W-параметр, характеризующий химическое окружение в области дефектов, практически не изменяется после ПИИИ при 1000 и 1500

В. Для образца сплава после ПИИИ и осаждения титана при потенциале смещения 500 В, снижение S - и увеличение W -параметра наблюдаются на глубине более 45 нм, что может быть связано с образованием титанового покрытия.

На рисунке 4.11 показана зависимость между S - и W -параметрами для образцов сплава после ионной обработки и наводороживания (2 атм., 400 °С, 60 мин). Данная зависимость может быть применена для анализа преобладающего типа дефектов внутри образцов. Линейная зависимость $S=f(W)$, изображенная на рис. 4.11, показывает, что преобладающий тип дефектов в образцах не изменяется [153]. Значения S - и W -параметров на графике были построены при значениях энергии позитронов 3 кэВ. Энергии позитронов 80 эВ и 35 кэВ были выбраны в качестве значений аннигиляции позитронов в поверхностной области и в объеме соответственно. Согласно

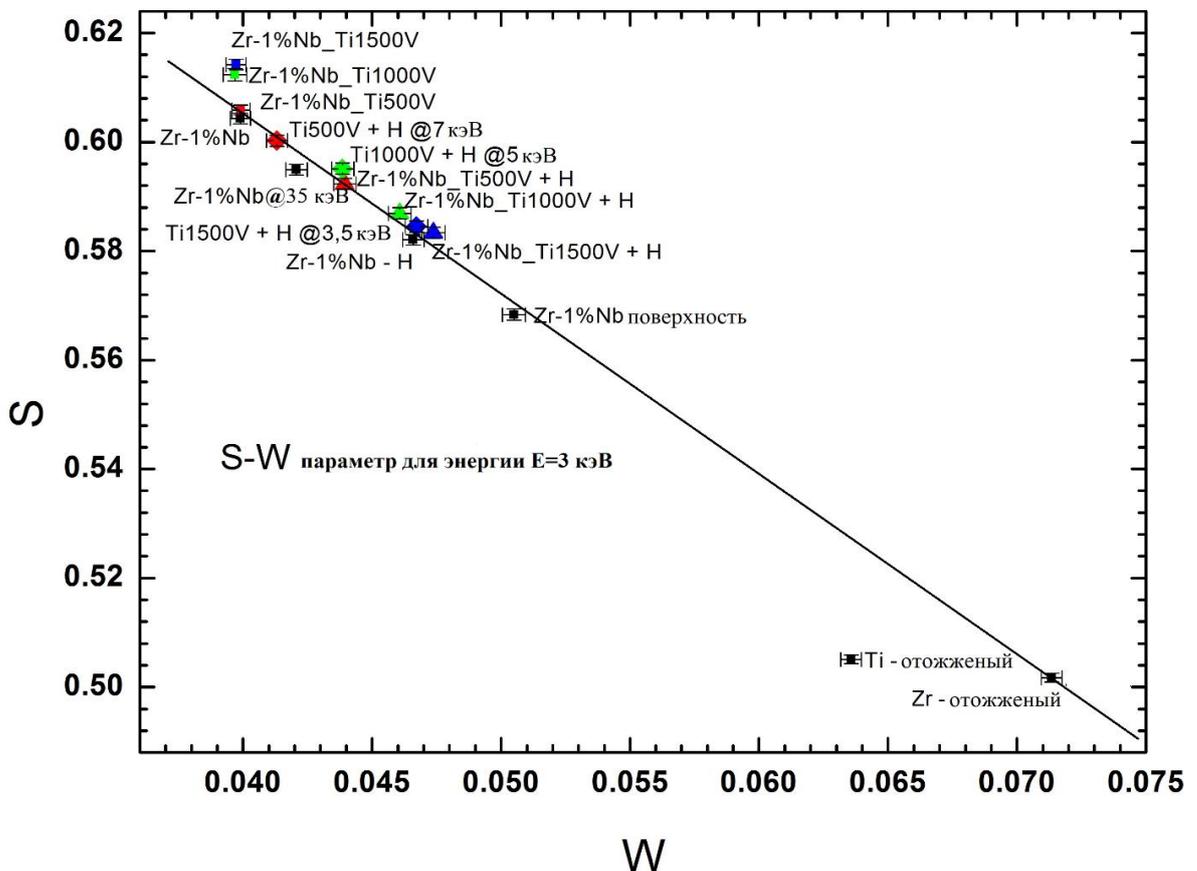


Рисунок 4.11 – Зависимость $S(W)$ для образцов сплава Э110 после ПИИИ и осаждения титана и наводороживания.

графику зависимости S - W параметров, большинство точек при энергии позитронов $E=3$ кэВ лежат на одной прямой, тогда как значения S - и W -параметров для образцов $Ti1000V$ и $Ti1500V$ находятся выше этой линии. Это может быть связано со сменой преобладающего типа дефектов, либо с изменением химического окружения в области аннигиляции. Как видно из рис. 4.11, точки $Ti1500V$ и $Ti1000V$ сдвинуты относительно образцов $Ti500V$ и $Zr-1\%Nb$ (исходный $\Delta 110$) в основном по оси S , а не по оси W . Следовательно, основной причиной этого сдвига является не химическое окружение дефектов, а увеличение их концентрации.

Распределение дефектов в образцах после наводороживания также представлено на рисунке 4.12. После насыщения водородом S -параметр снижается, что указывает на более низкую концентрацию дефектов. Более того, разность S -параметров до и после наводороживания увеличивается с увеличением напряжения смещения при ПИИИ. При этом наибольшее изменение S -параметра составляет примерно 7% для образца $Ti1500V$. Таким образом, свободный объем дефектов в образцах уменьшается после насыщения водородом. Такое поведение можно объяснить захватом водорода вблизи открытых дефектов, что приводит к увеличению электронной плотности в этой области, и следовательно, к уменьшению S -параметра [154]. Более высокая концентрация дефектов, образовавшихся при более высоких напряжениях смещения, приводит к более интенсивному захвату водорода дефектами (снижению S -параметра). Изменение дефектной области после наводороживания наблюдается вплоть до 400 нм для образцов, после ПИИИ при смещении 1000 В и 1500 В (рис. 4.12). Для образцов, насыщенных водородом, значения S -параметра были взяты при энергии позитронов $E=3$ кэВ (треугольники), а также при энергиях 3,5, 5 и 7,5 кэВ (ромбы), соответствующих областям наибольшего изменения S - и W -параметров, связанных с водородом. Оба значения (S и W) показывают, что химическое окружение дефектов после наводороживания движется в направлении Zr (Zr

на прямой на рис. 4.11) с увеличением напряжения смещения. Значение $S(W)$ сдвигается вниз по линии с уменьшением энергии позитронов от 7 до 3,5 кэВ для 500 В, 1000 В и 1500 В, соответственно демонстрируя различные глубины проникновения водорода (см. верхнюю шкалу). Это свидетельствует о захвате водорода дефектами вакансионного типа. Поскольку концентрация дефектов возрастает, водород захватывается более эффективно в образце, имплантированном титаном при более высоком напряжении смещения.

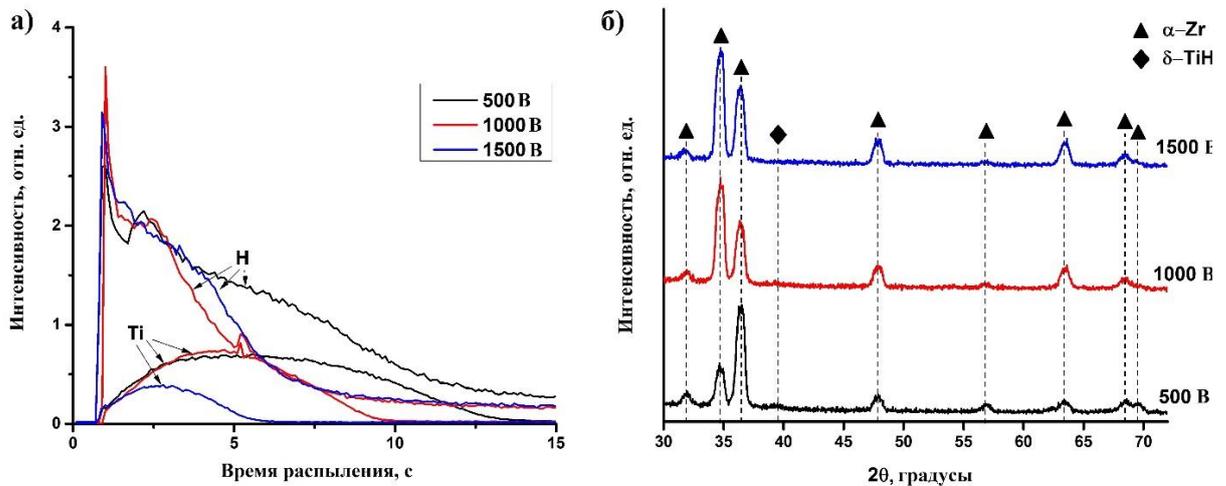


Рисунок 4.12 – Профили распределения Ti и H после наводороживания (а) и соответствующие дифрактограммы образцов (б).

Профили распределения Ti и H в модифицированных образцах сплава после наводороживания представлены на рис. 4.12а. Видно, что титан и водород имеет градиентное распределение по глубине сплава. Пики водорода на начальном этапе распыления связаны с поверхностными загрязнениями. Распределение водорода внутри образцов, модифицированных при 1000 В и 1500 В, имеет одинаковую форму и глубину, что хорошо согласуется с изменениями S - и W -параметров после наводороживания. В образце, модифицированном при 500 В, наблюдается другая форма распределения H, указывающая на захват водорода в пленке Ti, сформированной на поверхности. Результаты рентгеноструктурного анализа после наводороживания представлены на рис. 4.12б. В наводороженных образцах после ПИИИ титана при 1000 В и 1500 В была обнаружена только α фаза циркония, в то время как в образце модифицированном при 500 В помимо α

фазы циркония был обнаружен рефлекс, соответствующий кубической фазе гидрида титана. Для подтверждения результатов также была сделана просвечивающая электронная микроскопия наводороженных образцов, результаты представлены на рис. 4.13. На светлопольном изображении микроструктуры наводороженного образца сплава, модифицированного при 500 В (рис. 4.13а, б), наблюдаются локальные укрупнения частиц титана.

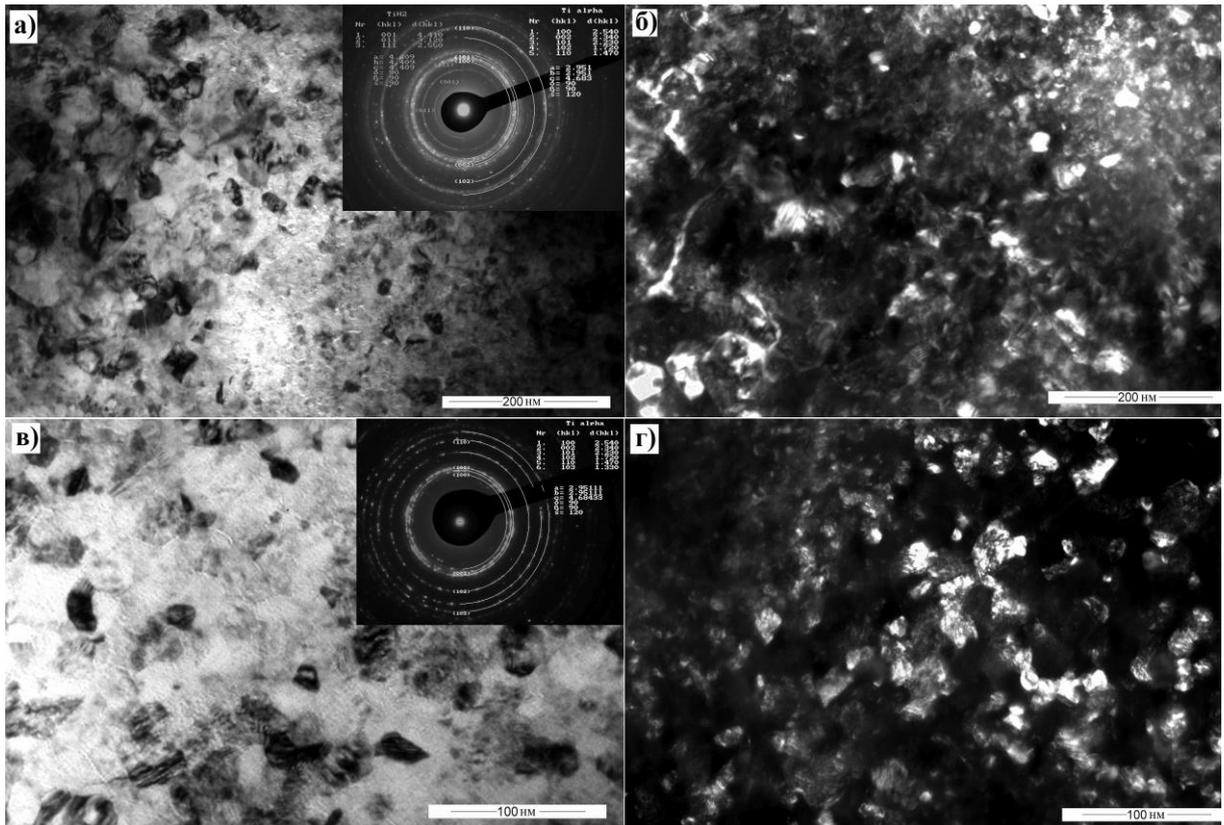


Рисунок 4.13 – ПЭМ наводороженных образцов сплава Э110 после ПИИИ: потенциалы смещения 500 В (а, б) и 1500 В (в, г). Вставки на рисунках – микродифрактограммы.

Рисунки слева – светлопольные изображения, справа – темнопольные изображения.

Анализ микродифрактограмм показал наличие дифракционных колец, соответствующих кубической решетке гидрида титана TiH_2 . Таким образом, наблюдаемые укрупнения частиц титана обусловлены формированием гидридных фаз. Микроструктура образца, модифицированного при 1500 В, после наводороживания (рис. 4.13в, г) существенно не отличается от образца до насыщения водородом (см. раздел 3.3). При этом из анализа микродифрактограмм видно, что после наводороживания данного образца, гидридных фаз не образуется.

Анализ распределения дефектов по глубине (рис. 4.10) показал, что в поверхностном слое от 40 до 100 нм, концентрация дефектов, характеризующихся свободным объемом (вакансий и вакансионных кластеров), постепенно снижается. Однако проективный пробег, при учете четырехзарядных ионов Ti^{4+} с энергией 6 кэВ, составляет ~6-8 нм, что гораздо меньше экспериментальных данных.

При комнатной температуре толщина имплантированных слоев составила бы несколько нанометров, однако при повышенной температуре происходит диффузия приповерхностных имплантированных ионов и этот эффект доминирует над эффектом внедрения ионов в мишень. На диффузию металлов оказывают влияние аллотропные превращения, анизотропия диффузии, размер атома, растворимость и др. Растворимость атомов титана в решетке циркония не ограничена, в то время как диффузия титана в α -Zr протекает быстрее, чем циркония в α -Ti. На скорость диффузии существенным образом влияет температура и фазовый переход из α фазы с ГПУ решеткой в β фазу с ОЦК решеткой. Так в работе [155] показана зависимость скорости диффузии титана в цирконии от температуры для α - и β -области. В соответствии с данной работой при переходе циркония из α -фазы в β -фазу скорость диффузии возрастает на пять порядков величины. В связи с тем, что атомные радиусы отличаются незначительно, предполагается, что диффузия титана в циркониевом сплаве преимущественно протекает по вакансионному механизму. В работе [156] было показано, что наибольшее влияние на диффузию при низкоэнергетической ионной имплантации оказывает плотность ионного тока, обеспечивающая в имплантированном слое высокую концентрацию диффундирующих атомов, что вызывает быструю диффузию в соответствии с классической теорией диффузии. В таком случае, высокая скорость диффузии титана в циркониевом сплаве при низкоэнергетической плазменно-иммерсионной ионной имплантации может быть обусловлена созданием

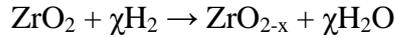
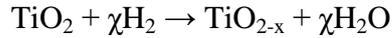
градиента концентрации титана на поверхности за счет высокой плотности ионного тока (5 mA/cm^2), а также созданием вакансионных дефектов в приповерхностной области сплава.

Сравнивая результаты распределения титана и дефектов по глубине после имплантации (1000 и 1500 В) можно предположить следующий механизм изменения дефектной структуры: (1) при формировании переходной структуры создаются вакансионные дефекты с градиентным распределением в поверхностной области; (2) Диффузия титана в решетке циркониевого сплава протекает по вакансионному механизму путем перескока ионов титана по свободным вакансиям. При этом высокая диффузионная подвижность титана обусловлена температурным фактором, созданием градиента концентрации и дефектной структурой в приповерхностной области сплава; (3) Формирование вакансионных дефектов происходит до глубин превышающих проективные пробеги ионов, что может ускорять процесс диффузии следующих ионов.

Поверхностный слой (до 15-30 нм) во всех исследуемых образцах содержит окисную пленку: на исходном образце ZrO_2 , на модифицированных TiO_2 и ZrO_2 . Концентрация дефектов, связанных со свободным объемом (вакансии, вакансионные кластеры) увеличивается с увеличением прикладываемого потенциала смещения, что явно наблюдается по увеличению S параметра. При потенциале смещения 500 В на глубине образца более 45 нм также видно явное изменение S и W параметра, что связано с образованием титановой пленки и формированием переходной структуры. Увеличение энергии бомбардирующих ионов титана приводит к интенсификации процессов распыления поверхности и созданию более глубокой дефектной области.

Взаимодействие водорода с модифицированным сплавом непосредственно связано с образовавшейся дефектной структурой, что можно явно наблюдать по изменению параметров S и W . На поверхности,

водород способен восстанавливать сформированный окисный слой по следующим механизмам [157, 158]:



Восстановление окисного слоя сопровождается увеличением S параметра и снижением W , что свидетельствует об обеднении кислородом оксидных соединений на поверхности модифицированных сплавов [159, 160]. Схема протекающих реакций на оксидированной поверхности представлена на рис. 4.14.

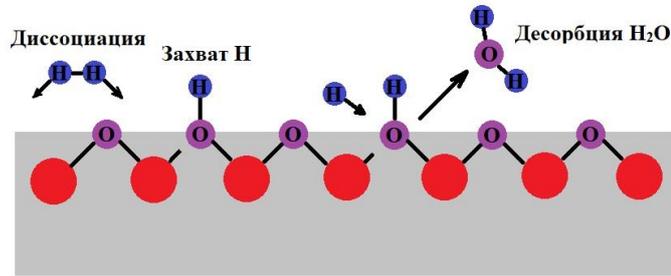


Рисунок 4.14 – Схема реакций на поверхности оксидного слоя.

Изменение дефектной структуры на глубине свыше 30 нм имеет различный характер для образцов модифицированных при 500 В и 1000 В (1500 В). Такое отличие может быть вызвано образованием гидридных соединений в титановом слое (при 500 В). Такой процесс характеризуется увеличением S параметра и снижением W параметра, наблюдаемое также в работе [161]. Для образцов с большим смещением наблюдается обратная зависимость – снижение S параметра и увеличение W , которую можно связать с образованием простых $V-nH$ и сложных $mV-nH$ водород-вакансионных комплексов [162]. Таким образом, водород интенсивно взаимодействует с дефектами, образованными при ПИИИ: более высокая концентрация вакансионных дефектов приводит к более интенсивному захвату водорода с образованием различных водород-вакансионных комплексов (рис. 4.15). При этом необходимо отметить, что присутствие титана в решетке циркония, а также вблизи вакансионных дефектов может усиливать захват водорода.

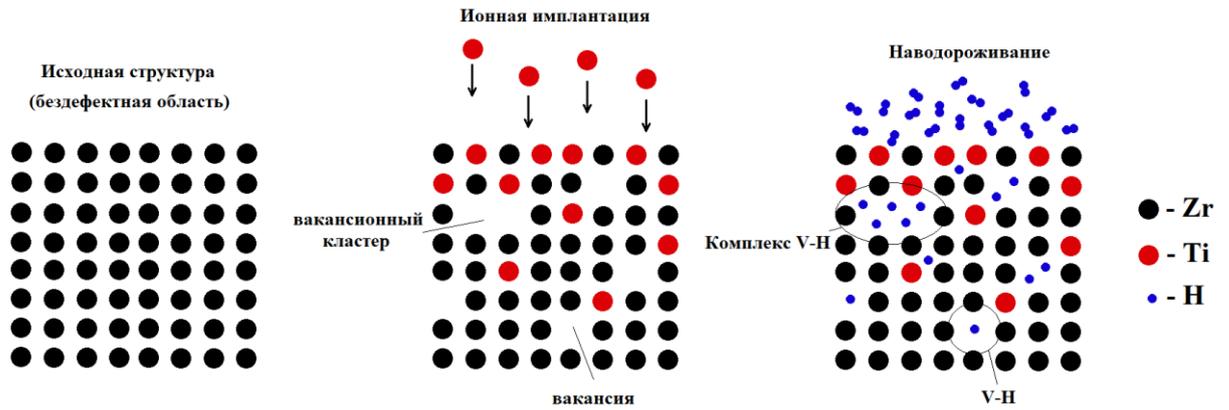


Рисунок 4.15 – Модель захвата водорода в модифицированном титансодержащем слое.

С учетом реакций, протекающих на поверхности модифицированного слоя, состоящей преимущественно из оксидных соединений TiO_2 и ZrO_2 , была предложена обобщенная феноменологическая модель процессов взаимодействия водорода с модифицированным слоем (рис. 4.16). Таким образом, газофазное наводороживание при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ циркониевого сплава с модифицированным титансодержащим слоем сопровождается частичным восстановлением диоксида титана TiO_2 на поверхности до Ti_2O_3 и TiO , и диффузией водорода вглубь модифицированного слоя с последующим захватом водорода вакансионными дефектами, распределёнными градиентно до глубин порядка 400 нм , с формированием простых и сложных водород-вакансионных комплексов.

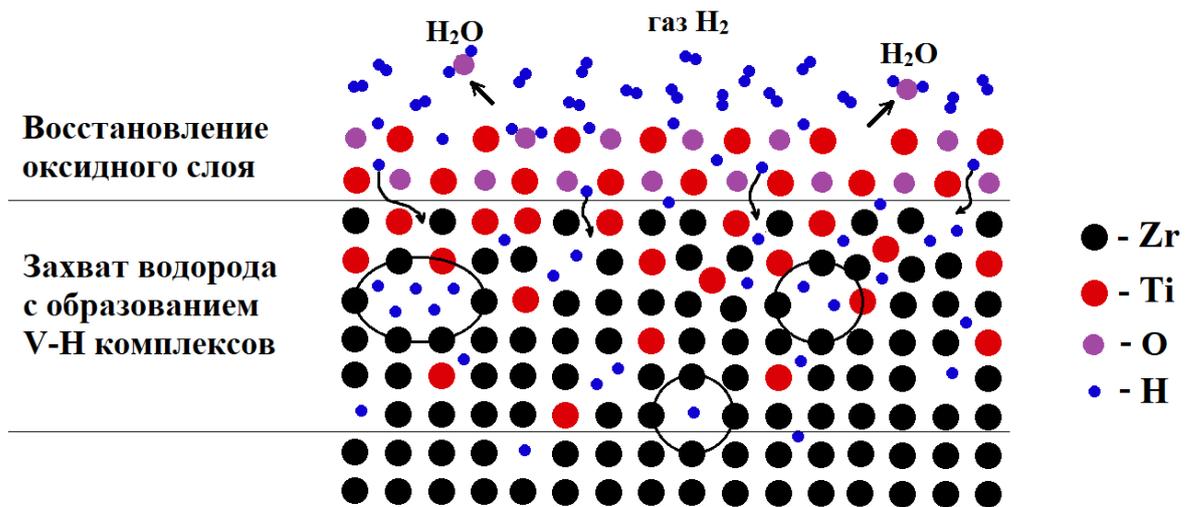


Рисунок 4.16 – Феноменологическая модель взаимодействия водорода с модифицированным титансодержащим слоем.

4.4. Влияние оксидирования в воздушной атмосфере на коррозионную стойкость сплава

Одной из наиболее важных задач модифицирования поверхности циркониевых сплавов является повышение стойкости данных сплавов к коррозии, что обуславливает перспективность их применения в коррозионных средах.

Известно, что тонкая оксидная пленка (2–5 нм) образуется на поверхности циркониевых сплавов при комнатной температуре [6]. При эксплуатации циркониевых сплавов в кислородсодержащих средах (например, в условиях ВВЭР), естественная оксидная пленка, сформированная на поверхности сплава, начинает расти. Увеличение толщины оксидной пленки на поверхности, до определенного момента, снижает диффузию кислорода и водорода, и соответственно, замедляет ее рост [163]. Однако, изменение параметров решетки оксидных фаз циркония и рост внутренних напряжений с увеличением толщины оксидного слоя приводит к образованию трещин и диффузии кислорода и водорода через поврежденные участки. Ввиду этого, были проведены исследования коррозионного поведения сплава Э110 после ПИИИ титана при окислении в воздушной атмосфере печи. ПИИИ титана осуществлялось в соответствии с процедурой, описанной в разделе 2.2. при потенциале смещения 1500 В в течение 15 мин. Окисление образцов имплантированных титаном проводилось в атмосферной печи (давление 101,3 кПа) при температуре 400 °С в течение 5, 24, 72 и 240 часов. Оценка стойкости к окислению проводилась путем измерения коррозионного привеса.

Морфология поверхности исходного сплава Э110 до и после окисления на воздухе представлена на рисунке 4.17. На рисунке 4.18 также показана морфология поверхности сплава Э110 после ПИИИ до и после окисления. Видно, что на поверхности образцов исходного сплава даже после 5 часов окисления возникают очаги локальной коррозии, сопровождающиеся

развитием трещин. Развитие локальных трещин в оксидном слое исходного сплава, вероятно, обусловлено структурно-фазовым превращением тетрагонального оксида циркония $t\text{-ZrO}_2$ в моноклинный $m\text{-ZrO}_2$, в результате чего образуется микропористый поверхностный слой [164]. Также видно, что по мере роста оксидного слоя происходит сглаживание поверхности, исчезают

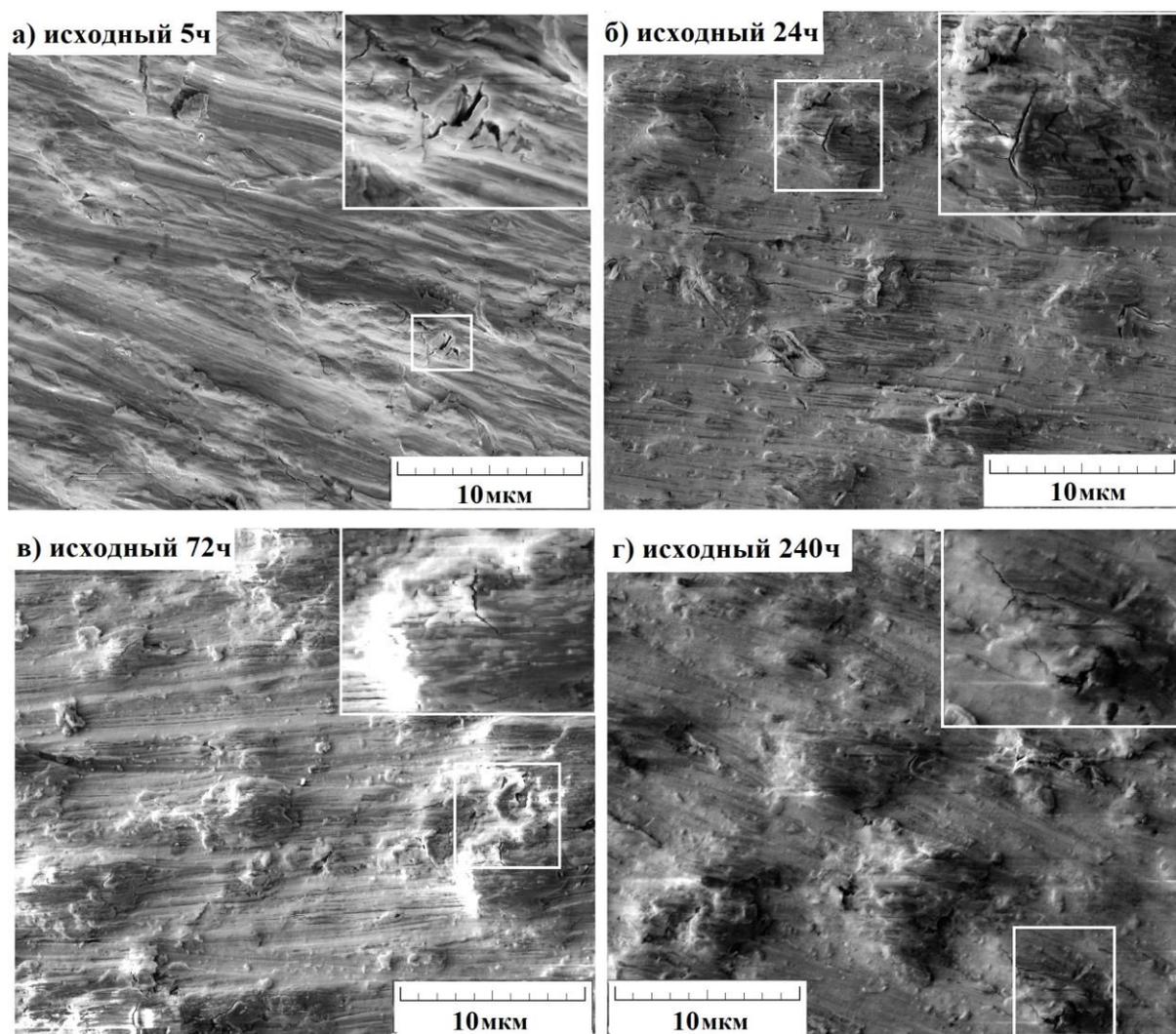


Рисунок 4.17 – Морфология поверхности исходного сплава Э110 после окисления на воздухе при 400 °С в течение 5 ч (а), 24 ч (б), 72 ч (в), 240 ч (г).

следы полировки. На поверхности образцов модифицированного сплава микротрещины появляются после 24 ч окисления. Однако они образуются главным образом на поверхностных дефектах, образовавшихся при полировке. Отсутствие очагов локальной коррозии на поверхности модифицированных образцов после окисления в течение 240 часов указывает

на более равномерное окисление поверхности, в сравнении с исходным сплавом.

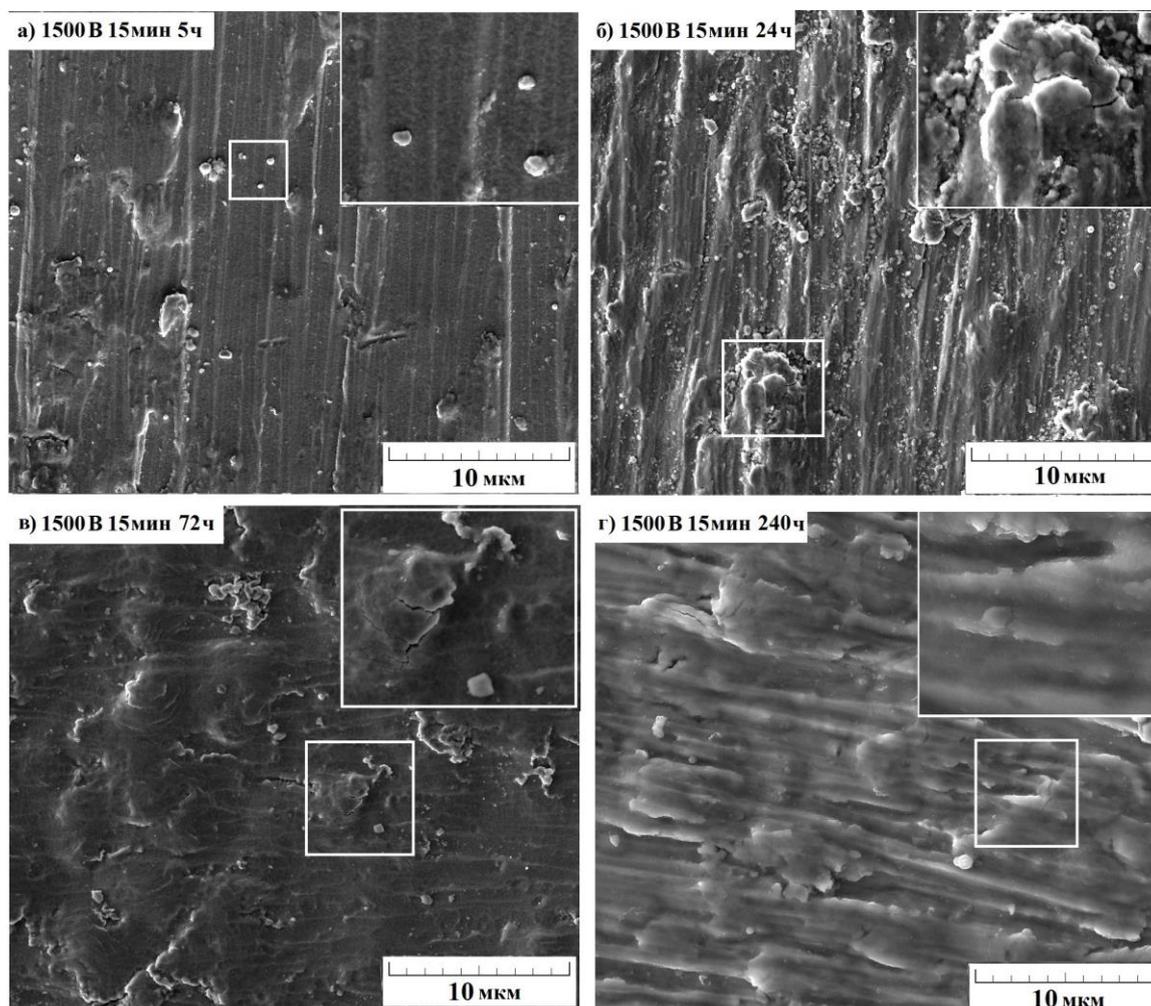


Рисунок 4.18 – Морфология поверхности сплава Э110 имплантированного титаном после окисления на воздухе при 400 °С в течение 5 ч (а), 24 ч (б), 72 ч (в), 240 ч (г).

Результаты измерения коррозионного привеса образцов приведены на рисунке 4.19. Скорость окисления исходного сплава Э110 при оксидировании в течение 5 ч почти в два раза выше, чем у сплава после ПИИИ титана. Однако коррозионный привес образцов сплава Э110 после ПИИИ повышается при более длительном окислении и достигает после 240 ч таких же значений как для исходного сплава. Причиной такого поведения (ускорения окисления модифицированного сплава) может являться недостаточная толщина модифицированного слоя, а также структурно-фазовые переходы. Полное окисление модифицированного слоя не оказывает существенного влияния на кинетику окисления в целом. После окисления в

течение 240 ч, коррозионный привес для модифицированного и исходного образцов отличаются в пределах погрешности.

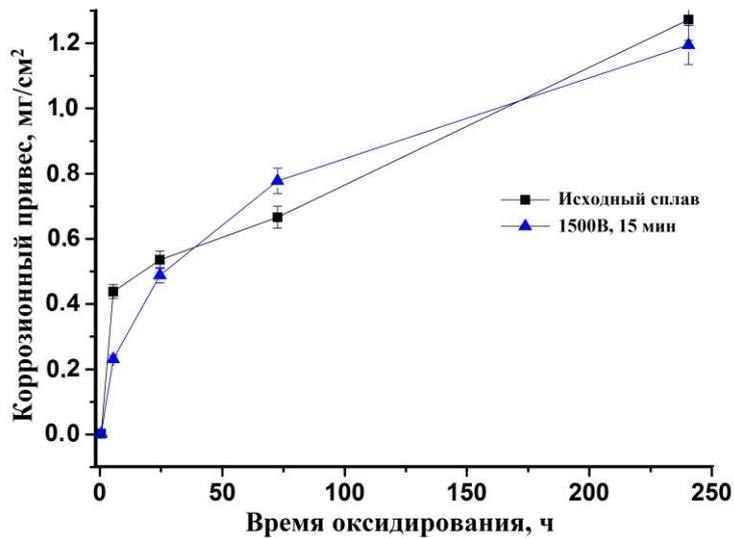


Рисунок 4.19 – Изменение коррозионного привеса образцов в зависимости от времени окисления.

На рисунках 4.20 и 4.21 показана микроструктура поперечного шлифа образцов после коррозионных испытаний, а также распределение элементов по глубине, измеренное методом дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (ДРСДВ). В оксидном слое исходного сплава Э110 после 72 ч окисления появляются трещины, параллельные границе раздела оксид/метал (О/М) (рис. 4.20б). Это хорошо согласуется с

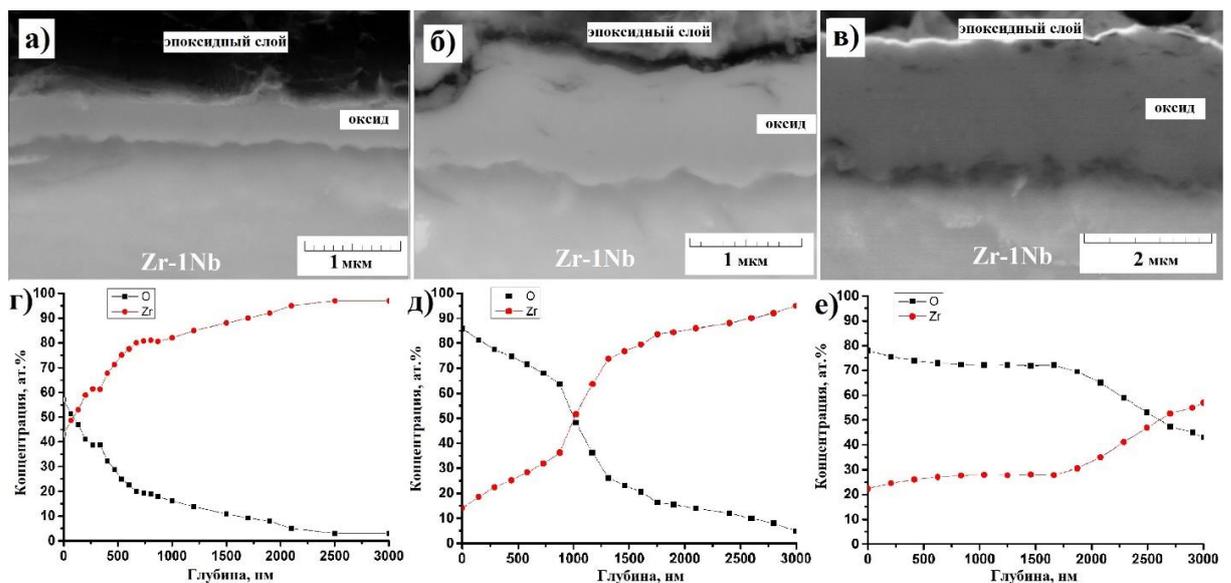


Рисунок 4.20 – Изменение коррозионного привеса образцов в зависимости от времени окисления.

экспериментальными результатами Лиханского и др. [165].

Появление таких трещин вблизи границы О/М, как правило, происходит при достижении критической толщины оксидной пленки. После окисления в течение 240 ч наблюдается разрастание трещин, граница раздела О/М становится широкой и неплотной, что свидетельствует об отслоении оксидного слоя (рис. 4.20в).

В оксидных слоях сплава Э110 после имплантации титаном трещин или дефектов не наблюдается вплоть до 240 ч окисления (рисунок 4.21). Анализ ДРСДВ также показал, что имплантированный слой составляет приблизительно 250-300 нм. Концентрация кислорода вблизи верха поверхности оксидного слоя увеличивается с 55 ат.% (при 24 ч) до 78 ат.% (240 ч) для исходного сплава Э110 и примерно с 38 ат.% (24 ч) до 70 ат.% (72 ч и 240 ч) – для имплантированного титаном.

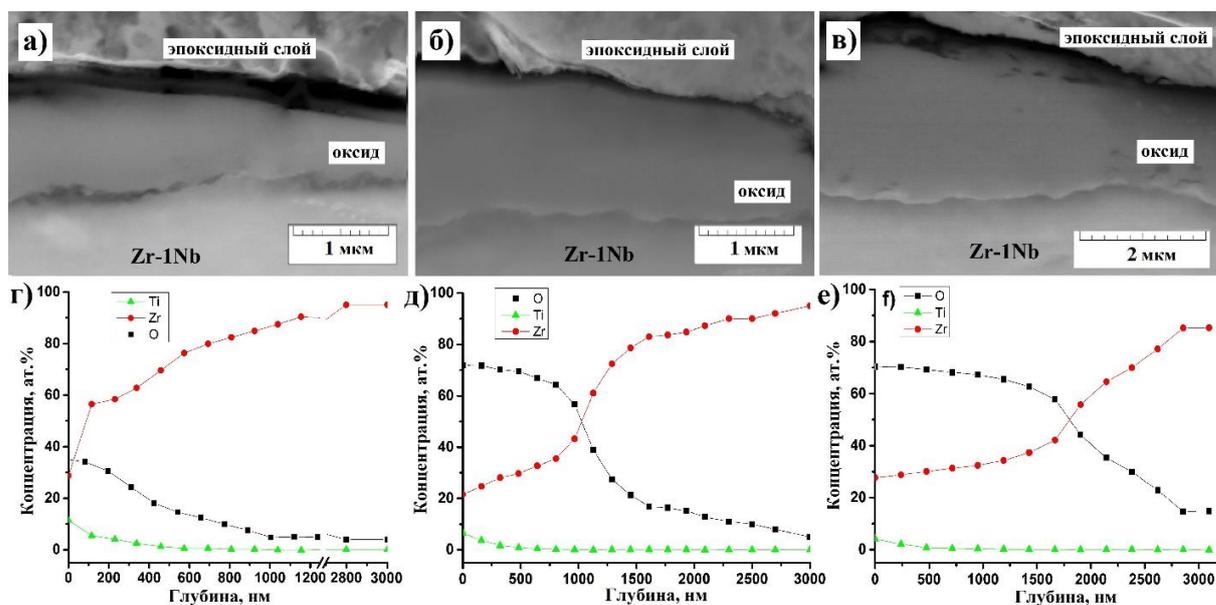


Рисунок 4.21 – Изменение коррозионного привеса образцов в зависимости от времени окисления.

На рисунке 4.22 приведены дифрактограммы исходного и имплантированного титаном сплава Э110 до и после окисления в атмосферной печи при 400 °С. После окисления наблюдается образование стабильной моноклинной фазы двуокиси циркония $m\text{-ZrO}_2$ и тетрагональной фазы диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$. Интенсивность рефлексов α фазы циркония уменьшается с увеличением времени окисления, в то время как

интенсивность рефлексов фаз $m\text{-ZrO}_2$ и $t\text{-ZrO}_2$ возрастает, что связано с ростом оксидного слоя на поверхности сплава. Сравнение дифрактограмм образцов после окисления в течение 5 ч указывает на формирование фазы тетрагонального $t\text{-ZrO}_2$ и моноклинного $m\text{-ZrO}_2$ оксидов циркония в исходном сплаве Э110, и только моноклинного $m\text{-ZrO}_2$ – в имплантированном титаном. Образование тетрагональной фазы оксида циркония в модифицированном сплаве происходит после 24 ч окисления.

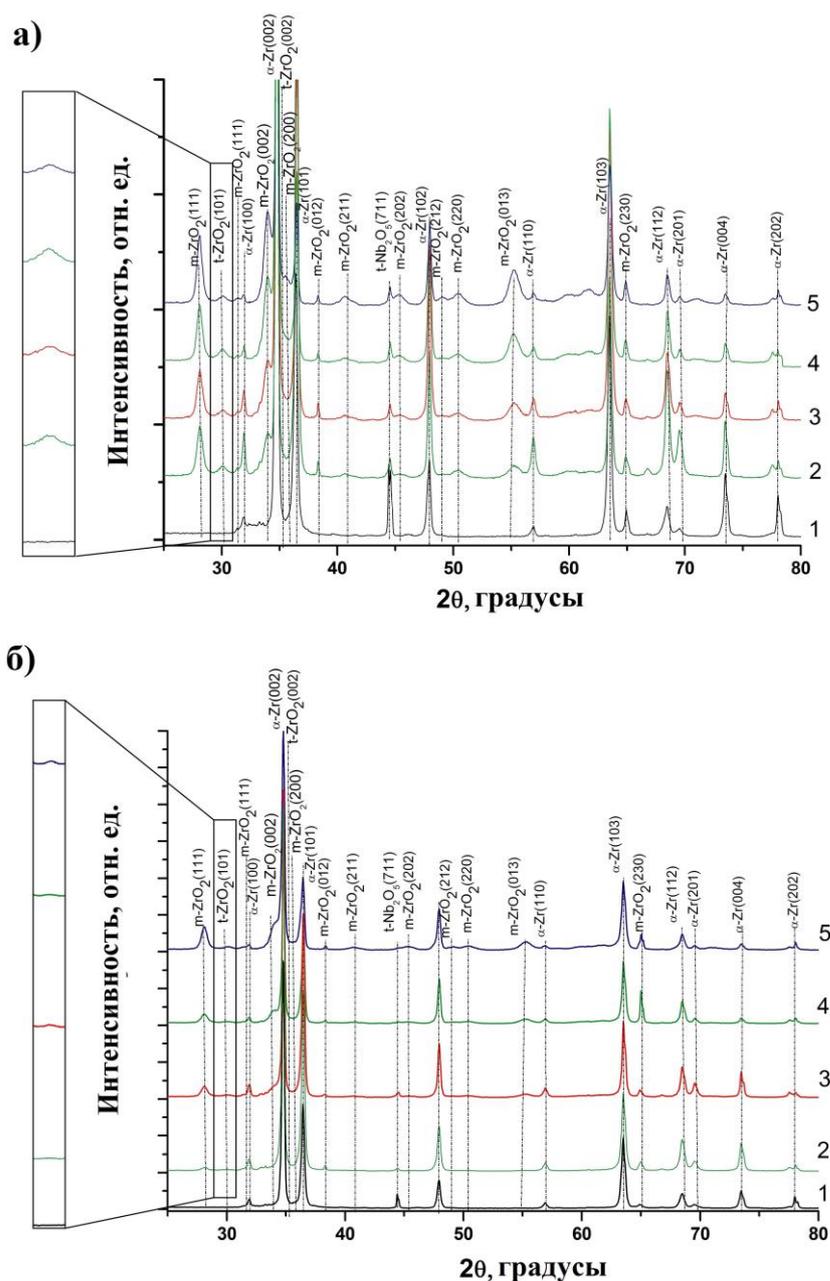


Рисунок 4.22 – Дифрактограммы образцов исходного сплава Э110 (а) и имплантированного титаном (б) после окисления при 400 °С в течение: 1) 0 ч; 2) 5 ч; 3) 24 ч, 4) 72 ч, 5) 240 ч.

Известно [166], что $t\text{-ZrO}_2$ имеет низкую стабильность при температурах ниже $1200\text{ }^\circ\text{C}$. В результате тетрагональная фаза $t\text{-ZrO}_2$ переходит в моноклинную фазу $m\text{-ZrO}_2$. Такой переход сопровождается значительными локальными объемными изменениями. Кроме того, по мере роста оксидной пленки на поверхности происходит расширение решетки оксидных фаз, что приводит к накоплению внутренних напряжений. Последние, в свою очередь, приводят к образованию трещин в оксидных слоях циркония. Образовавшиеся трещины могут служить путями ускоренной диффузии кислорода и очагами локальной коррозии.

Присутствие титана внутри решетки циркония может влиять на процесс окисления. Ионы Ti^{4+} могут заменять ионы Zr^{4+} в диоксиде циркония с образованием диоксида титана TiO_2 . Образование TiO_2 после имплантации титана в циркониевых сплавах было показано в [167]. Существует два способа образования Ti^{3+} из Ti^{4+} . Во-первых, ион Ti^{4+} получает фотоэлектрон. Другим является потеря кислорода с поверхности TiO_2 при отжиге в вакууме или термической обработке в восстановительной атмосфере (H_2 , CO) или бомбардировка с помощью электронного пучка, нейтронов или γ -лучей [168]. В этих процессах ионы Ti^{4+} получают электроны из этих восстановительных газов или решеточного кислорода, которые обычно удаляются из стехиометрического TiO_2 .

Добавление элементов в решетку циркония может влиять на валентность поверхности и изменять скорость коррозии и окисления сплавов. Хорошо известно, что $t\text{-ZrO}_2$ или кубический $c\text{-ZrO}_2$ можно стабилизировать при комнатной температуре путем добавления более низких валентных оксидов (обычно Y_2O_3) с образованием анион-проводящих твердых растворов в присутствии кислородных вакансий [169–171]. Поэтому добавление титана может стабилизировать ZrO_2 , и в различных публикациях предложено несколько механизмов для объяснения этого явления [172–176].

В настоящей работе наблюдается образование $t\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-ZrO}_2$ до и после ПИИИ титана. Однако рост неустойчивого $t\text{-ZrO}_2$ и стабильного $m\text{-ZrO}_2$ уменьшается после ионной имплантации. В то же время, образование $t\text{-ZrO}_2$ на поверхности модифицированного сплава Э110 наблюдалось только после окисления в течение 24 ч. Рост скорости окисления модифицированного сплава Э110 через 5 ч, вероятно, вызван полным окислением модифицированного слоя. Таким образом, повышение стойкости сплава при высокотемпературном окислении в воздушной атмосфере ограничено толщиной титансодержащего слоя.

4.5. Выводы

1. Установлены параметры ПИИИ титана в циркониевый сплав Э110, при которых сформированный модифицированный слой обеспечивает снижение скорости сорбции водорода в 1,9 раза в сравнении с исходным сплавом Э110 с поверхностной оксидной пленкой. Выявлено, что формирование титанового покрытия на поверхности при потенциалах смещения до 1000 В приводит к образованию гидридов титана TiH_2 при наводороживании, негативно влияющих на защитные свойства модифицированного слоя.

2. Наличие микрокапель на поверхности оказывает негативное влияние на защитные свойства поверхностного слоя, сформированного методом ПИИИ. Скорость сорбции водорода увеличивается более чем в 4 раза при увеличении доли микрокапельной фракции на поверхности от 1 до 6 %. Для достижения высоких показателей защиты сплава от проникновения водорода требуется фильтрация плазменного потока, в частности, применение коаксиального плазменного фильтра жалюзийного типа, обеспечивающего удаление крупных микрочастиц (размером свыше 2 мкм в диаметре) и снижение количества микрокапель на поверхности.

3. Взаимодействие водорода с модифицированным слоем при температуре 400 °С сопровождается частичным восстановлением диоксида титана TiO_2 на поверхности до Ti_2O_3 и TiO , и захватом водорода вакансионными дефектами, распределёнными градиентно до глубины ~400 нм. В результате захвата водорода формируются водород-вакансионные комплексы.

4. Формирование оксидных соединений титана и циркония на модифицированной поверхности обеспечивает снижение скорости сорбции водорода сплавом Э110, а наличие оксидов TiO_2 и Ti_2O_3 на поверхности обеспечивает, по-видимому, лучшие защитные свойства в сравнении с пленкой ZrO_2 сформированной на поверхности исходного сплава.

5. ПИИИ титана приводит к повышению коррозионной стойкости циркониевого сплава Э110 в 2 раза (5 ч окисления): атмосферная коррозия протекает более равномерно, снижается доля неустойчивой тетрагональной фазы $t-ZrO_2$, а оксидный слой преимущественно состоит из моноклинной фазы диоксида циркония $m-ZrO_2$. При длительных испытаниях (более 24 ч окисления) коррозионный привес имплантированного титаном сплава находится на одном уровне со сплавом без обработки, что свидетельствует о том, что защитные свойства ограничены толщиной сформированного слоя.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ TiN/Э110 И TiN/Ti/Э110

Несмотря на высокие защитные свойства модифицированной методом ПИИИ титана поверхности циркониевого сплава от проникновения водорода при эксплуатационных температурах ядерных реакторов, такое модифицирование не может обеспечить защиту сплава от окисления и проникновения водорода при температурах свыше 400-450 °С, а также при возможных авариях с перегревом и потерей теплоносителя при температурах свыше 800 °С. Вакуумные ионно-плазменные нитридные покрытия, такие как TiN, CrN, TiAlN, и др. являются перспективными для защиты циркониевых сплавов в условиях высокотемпературного окисления, ввиду их высокой стабильности в сравнении с чистыми металлическими покрытиями. При этом нитридные покрытия обладают высокими механическими и трибологическими характеристиками, что обеспечивает повышение износостойкости циркониевых сплавов и может защитить их как от повреждений при сборке ТВС, так и от износа при эксплуатации. Однако применение таких покрытий ограничено в основном низкими адгезионными свойствами при высоких температурах, а также спецификой механизмов взаимодействия покрытий с теплоносителем в условиях эксплуатации реакторов. Ввиду этого, предлагается использовать комплексное модифицирование поверхности, включающее в себя ПИИИ титана и осаждение покрытия TiN, с целью формирования водородонепроницаемой градиентной структуры, обладающей защитными свойствами при повышенных температурах и высокими механическими и трибологическими характеристиками. При этом такой подход требует изучения закономерностей поведения водорода в покрытии и титансодержащем легированном слое, механических и трибологических свойств поверхности, кинетики наводороживания сплава, а также термической стойкости покрытия в условиях высокотемпературного наводороживания.

5.1. Кинетика наводороживания и термическая стойкость циркониевого сплава Э110 с покрытиями TiN и TiN/Ti

В данном разделе исследуется возможность и перспективность применения покрытий TiN и TiN/Ti на подложках из циркониевого сплава для снижения проникновения водорода при повышенных (свыше 350 °С) температурах и в условиях термического циклирования. Дополнительно приводятся результаты влияния титанового подслоя на адгезионные и защитные свойства системы TiN/Ti/Э110. Покрытия TiN осаждались на подложки сплава Э110 (20×20×1 мм) методом магнетронного распыления с постоянным током разряда, подслои титана методом вакуумно-дугового осаждения. При осаждении использовалась высокочистая мишень титана (99,99%). Параметры осаждения покрытий представлены в табл. 5.1. Толщина покрытий измерялась методом анализа сферического шлифа. Осаждение промежуточного слоя методом ВДО проводилось с целью повышения адгезии покрытия TiN. Для фильтрации плазменного потока от микрокапельной фракции использовался плазменный фильтр.

Таблица 5.1. Параметры осаждения покрытий.

Образец	Подслой Ti (ВДО)	Покрытие TiN (MP)
TiN/Э110	-	N = 2,5 кВт U _{см} = 0 В Ar/N ₂ = 1,2 P = 0,15 Па t = 30 мин Толщина покрытия ~1,5 мкм
TiN/Ti/Э110	I _{дуги} = 110 А U _{см} = 150 В P _{Ar} = 0,2 Па t = 5 мин	N = 2,5 кВт U _{см} = 0 В Ar/N ₂ = 1,2 P = 0,15 Па t = 30 мин Толщина покрытия ~1,6 мкм

На рисунке 5.1 приведены дифрактограммы образцов сплава с покрытиями TiN и TiN/Ti, снятые в режиме ассиметричной съемки при скользющем угле падения рентгеновских лучей $\theta=3^\circ$. Из анализа дифрактограмм видно, что нанесенные покрытия TiN имеют кубическую структуру типа NaCl, с преимущественной ориентацией кристаллитов в

направлении плоскости (200). Кроме того, наблюдаются менее интенсивные рефлексы от плоскостей (220) и (222). Преимущественная ориентация в

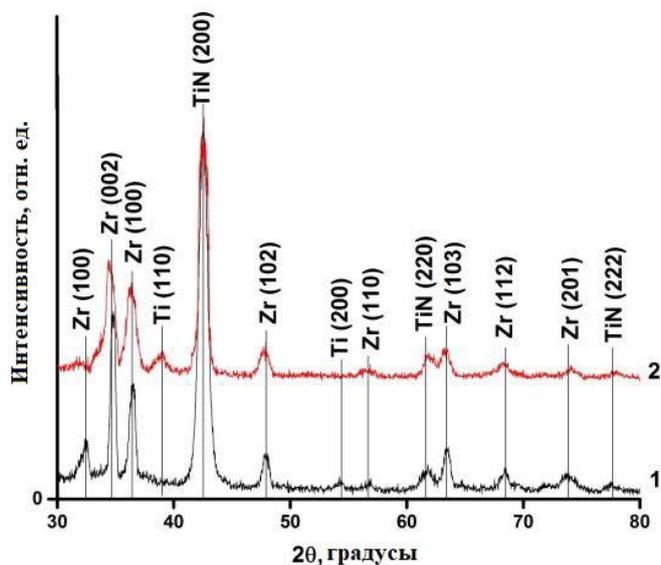


Рисунок 5.1 – Дифрактограммы образцов сплава Э110 с покрытиями TiN (1) и TiN/Ti (2) направлении плоскости (200) для покрытий, осажденных методом МР без подачи смещения на подложку, является типичной и также наблюдалась в работе [177]. В покрытиях TiN/Ti помимо рефлексов нитрида титана также наблюдается рефлекс альфа фазы титана от плоскости (110), относящийся к сформированному промежуточному слою титана.

На рисунке 5.2 приведены сравнительные кривые поглощения водорода при газофазном наводороживании при температуре 350 °С и начальном давлении водорода в камере 2 атм. Также на рис. 5.2 приведены фотографии образцов сплава Э110 после наводороживании и последующего охлаждения до комнатной температуры, из которых видно, что исходный образец сплава Э110 разрушается вследствие образования гидридов циркония, в то время как образец с покрытием TiN сохраняет свою форму. Разумеется, при эксплуатационных (нормальных) условиях реактора наводороживание протекает значительно медленнее.

Скорость поглощения водорода циркониевым сплавом с покрытиями TiN/Ti и с TiN различается незначительно при наводороживании при температуре 350 °С (рис. 5.3а). Оба покрытия демонстрируют хорошие защитные свойства в сравнении со сплавом без защитного покрытия (рис. 5.3а). Скорость наводороживания значительно увеличивается при температуре 800 °С (рис. 5.3б). При этом меняется и вид кривых поглощения. Растворимость водорода в α -Zr при температуре 350 °С низкая (~1,5 ат.%), ввиду чего наводороживание исходного сплава при температуре 350 °С приводит к быстрому выпадению гидридов, росту внутренних напряжений и последующему хрупкому разрушению сплава, что сопровождается увеличением скорости поглощения водорода (рис. 5.3а). Линейная зависимость поглощения водорода образцами сплава с покрытиями TiN и TiN/Ti объясняется тем, что скорость поглощения водорода данными образцами ограничена скоростью диффузии водорода через данные покрытия. Наводороживание сплава Э110 при 800 °С сопровождается фазовым превращением $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$ с увеличением содержания водорода. В этом случае водород растворяется в β -фазе, а кривая поглощения водорода постепенно выходит на насыщение и удовлетворяет закону Сиверста [178].

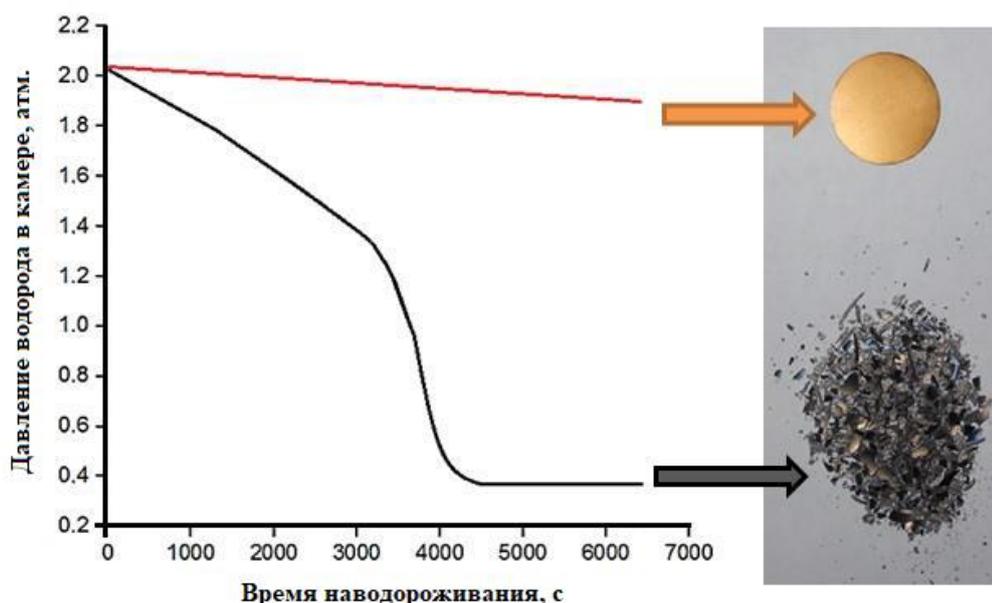


Рисунок 5.2 – Кинетические кривые поглощения водорода образцами сплава Э110 без покрытия (нижняя) и с покрытием TiN (верхняя).

Сорбция водорода при 800 °С снижается для образцов сплава с покрытиями TiN и TiN/Ti в сравнении с исходным сплавом. При этом изменение зависимости поглощения может быть связано с увеличением скорости диффузии водорода через покрытия. Более высокая скорость поглощения водорода сплавом Э110 с TiN, вероятно, обусловлена нарушениями сплошности покрытия TiN.

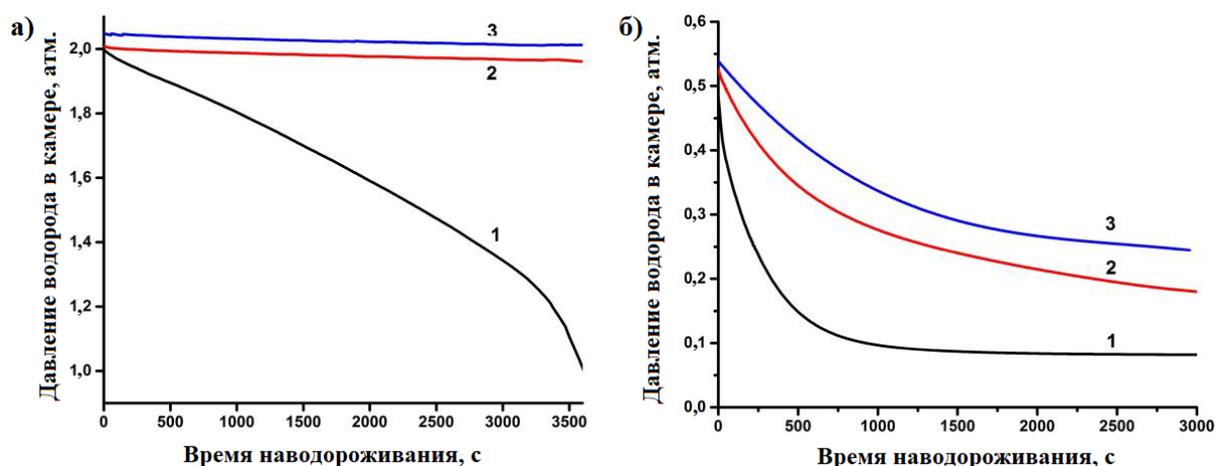


Рисунок 5.3 – Кривые поглощения водорода при 350 °С (а) и 800 °С (б) образцами: 1 – исходный Э110, 2 – Э110 с покрытием TiN, 3 – Э110 с покрытием TiN/Ti.

Для анализа стойкости покрытий TiN в условиях резко меняющихся температур было проведено термическое циклирование образцов в вакуумной печи с водяным охлаждением. Остаточное давление в камере

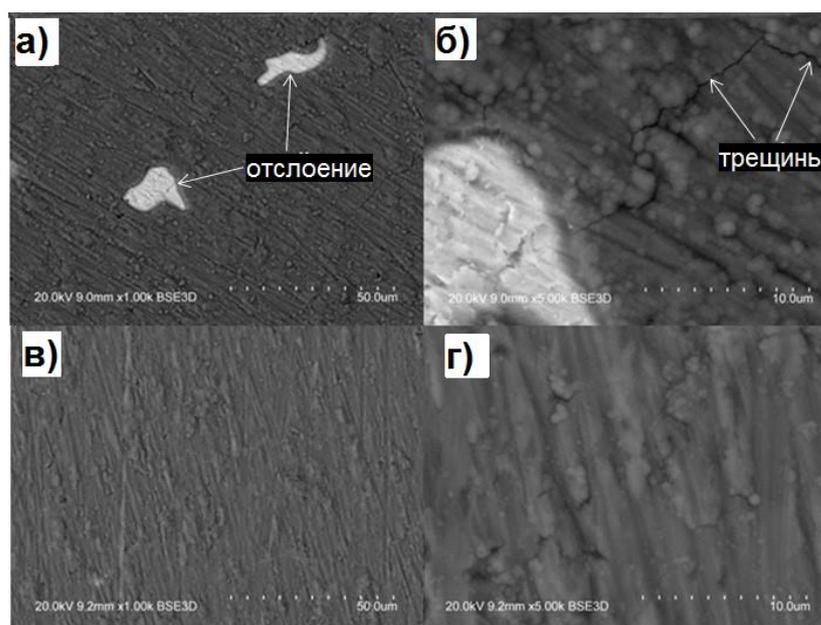


Рисунок 5.4 – СЭМ поверхности образцов с покрытием TiN (а,б) и TiN/Ti (в, г) после термоциклирования до 800 °С.

составляло 6×10^{-3} Па. Скорость нагрева и охлаждения составляла 200 и ~ 2000 °С/мин соответственно. На рисунке 5.4 показана морфология поверхности образцов с покрытиями TiN и TiN/Ti до и после трех циклов нагрева до температуры 800 °С и охлаждения. После термоциклирования на поверхности осажденного покрытия TiN без промежуточного слоя наблюдаются отслаивания (рис. 5.4а) и трещины (рис. 5.4б), образовавшиеся при термическом расширении, вероятно, ввиду различия коэффициентов термического расширения (КТР) TiN ($9,4 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$) и циркония ($5,7 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$). На поверхности образцов с покрытием TiN/Ti нарушений сплошности не наблюдается (рис. 5.4в, г), что можно связать с выравниванием КТР за счет промежуточного слоя титана, КТР которого составляет $8,6 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Для оценки адгезии покрытий TiN с подслоем и без него в условиях резко меняющихся температур была измерена адгезионная прочность покрытий до и после термоциклирования. Измерение адгезионной прочности проводилось на приборе MicroScratchTester MST-S-AX-0000 методом контролируемого нанесения царапины алмазным индентером. Параметры нанесения царапины: начальная нагрузка – 0,01 Н; конечная нагрузка – 20 Н; скорость царапания – 9,63 мм/мин; длина царапины – 10 мм. До и после термоциклирования было произведено по 3 измерения. Оптические изображения царапин после термоциклирования представлены на рис. 5.5. В результате получено: адгезионная прочность покрытия TiN, нанесенного методом магнетронного распыления, после термоциклирования значительно

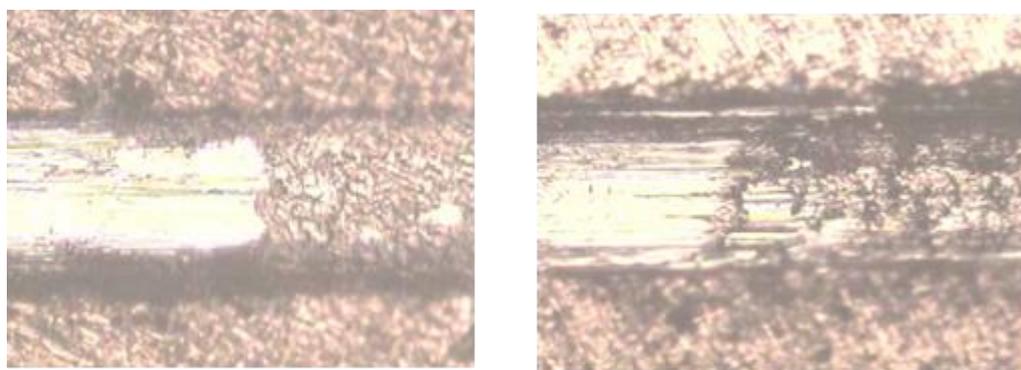


Рисунок 5.5 – Оптические изображения царапин после термоциклирования: слева – покрытие TiN без подслоя, справа – с промежуточным слоем.

снижается (от 7,75 Н до 4,46 Н); в то же время, для покрытия с подслоем Ti адгезионная прочность не изменяется до и после 3 циклов нагрева до 800 °С и резкого охлаждения. Это свидетельствует о том, что покрытие TiN с подслоем титана является устойчивым при воздействии резко меняющихся температур в диапазоне 20–800 °С.

5.2. Закономерности сорбции и захвата водорода циркониевым сплавом с градиентной структурой TiN/Ti/Э110

В настоящем разделе диссертационной работы изучаются кинетические процессы сорбции и захват водорода в циркониевом сплаве Э110 при комплексной модификации поверхности, включающей ПИИИ титана и осаждение покрытий TiN методом МР и ВДО.

Для исследований использовались образцы циркониевого сплава размером 20×20×1 мм. Подготовка образцов проводилась в соответствии с описанной в разделе 2.1. Было подготовлено две серии образцов сплава Э110 имплантированного титаном методом ПИИИ: 1 – с покрытием TiN, осажденным методом реактивного магнетронного распыления, 2 – с покрытием TiN, осажденным методом вакуумно-дугового осаждения с фильтрацией плазменного потока. ПИИИ титана проводилась непосредственно перед осаждением покрытий TiN в едином цикле. Остаточное давление в камере составляло 2×10^{-3} Па. Параметры имплантации и осаждения покрытий TiN представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Технологические параметры при комплексной модификации.

Образец	Методы обработки			
	ПИИИ титана		Осаждение методом ВДО	
TiN(ВДО)/Ti_Zr-1Nb (образец 1)	Ток дугового разряда	70 А	Ток дугового разряда	70 А
			Соотношение Ar/N	0,8
	Давление Ar	0,12 Па	Давление	0,21 Па
	Импульсное смещение	1,5 кВ	Импульсное смещение	60 В
	Частота следования импульсов	10^5 имп/с	Частота следования импульсов	10^5 имп/с
	Время имплантации	15 мин	Время осаждения	30 мин

TiN(MP)/Ti_Zr-1Nb (образец 2)	ПИИИ титана		Осаждение методом МР	
	Ток дугового разряда	70 А	Мощность	2,5 кВт
	Давление Ar	0,12 Па	Ток	3,65 А
	Импульсное смещение	1,5 кВ	Соотношение Ar/N	1,2
	Частота следования импульсов	10 ⁵ имп/с	Давление	0,13 Па
	Время имплантации	15 мин	Время осаждения	15 мин

Морфология поверхности и поперечного скола осажденных покрытий TiN на подложках из кремния представлена на рис. 5.6. На поверхности покрытий видны микрокапли размером менее 2 мкм, осажденные на поверхности при ПИИИ титана, а также при ВДО нитрида титана. Покрытие, осажденное методом МР, имеет столбчатую структуру с пустотами (рис. 5.6а), в то время как осажденное методом ВДО имеет плотную структуру без видимых пустот (рис. 5.6б). Высокий уровень ионизации металлической плазмы (более 90%) при ВДО и более высокая энергией налетающих ионов, приводят к повышению мобильности адатомов на поверхности и росту внутренних сжимающих напряжений, что обуславливает формирование плотной беспористой структуры ВДО покрытия TiN по сравнению с МР покрытием [179, 180]. Толщина покрытий TiN на подложке кремния составила 450 нм и 400 нм для пленок МР и ВДО соответственно.

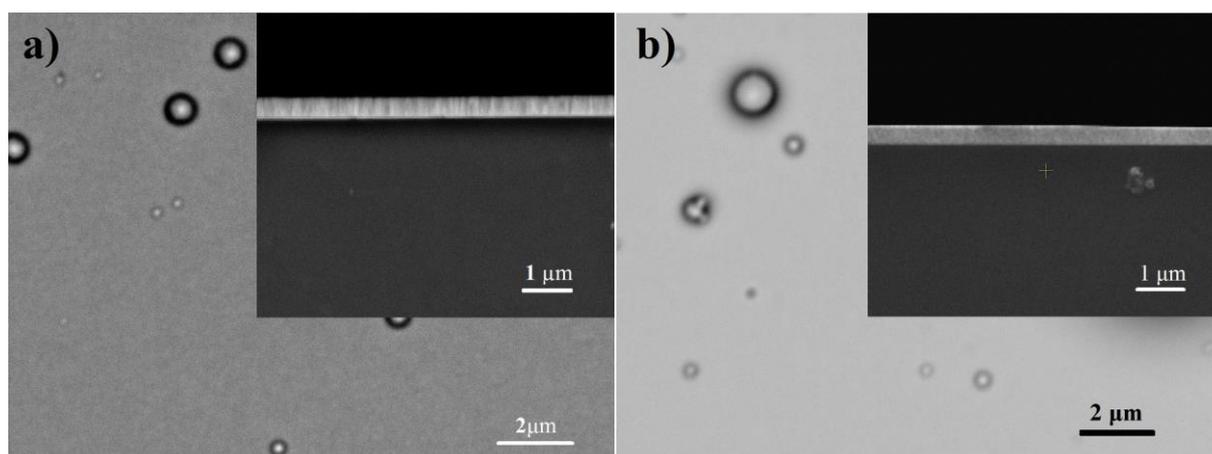


Рисунок 5.6 – СЭМ изображения поверхности и поперечного скола (на вставке) покрытий TiN осажденных методом МР (а) и ВДО (б) на подложке Si.

Для изучения влияния водорода на структурно-фазовое состояние, а также захват и распределение водорода в образцах сплава с градиентной поверхностной структурой проводилось наводороживание из газовой фазы

при температуре 350 °С до заданной концентрации поглощенного водорода ~400 ppm.

Рентгеноструктурный анализ образцов до и после наводороживания представлен на рис. 5.7. До наводороживания наблюдаются рефлексы α фазы циркония и кубической фазы нитрида титана (типа NaCl) с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении плоскости (200) для обоих типов покрытий. Предпочтительный рост текстуры в направлении плоскости (200) покрытий TiN описывается на основе модели «минимизации поверхностной энергии» [181–183]. Более низкая интенсивность рефлекса (200) в покрытии TiN, сформированном методом ВДО, может быть связана с меньшей степенью кристалличности покрытия и меньшей толщиной в сравнении с МР покрытием (рис. 5.7б).

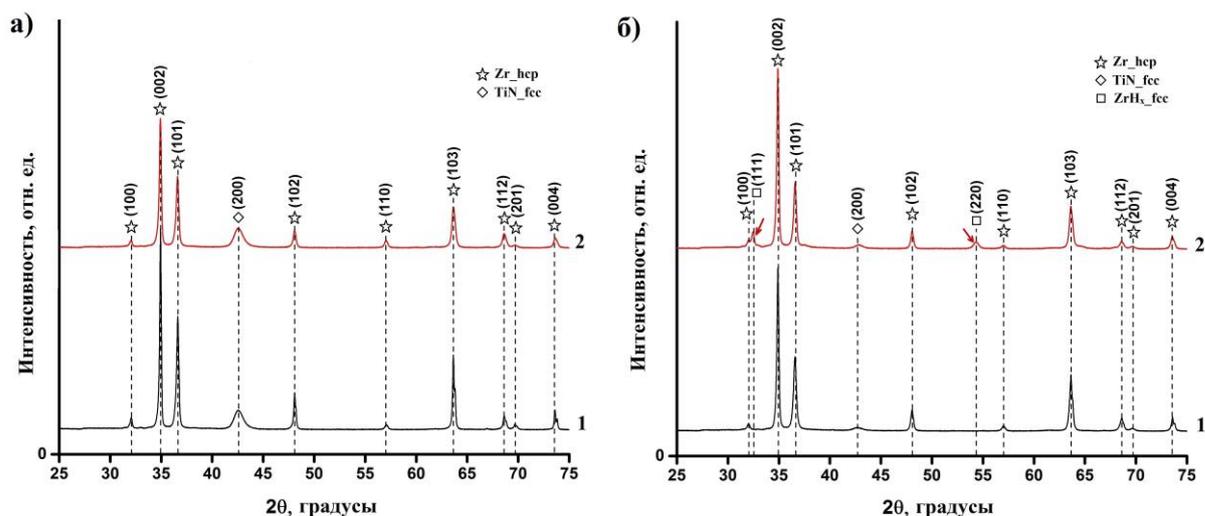


Рисунок 5.7 – Дифрактограммы образцов сплава Э110 после ПИИИ титана и осаждения TiN методом МР (а) и ВДО (б): 1 – до наводороживания, 2 – после наводороживания.

Анализ дифрактограмм образцов после наводороживания показал, что фазовый состав образца с покрытием TiN, осажденным методом МР не изменился (рис. 5.7а). Образование δ гидрида циркония было обнаружено в образце сплава с покрытием TiN, осажденным методом ВДО (рис. 5.7б), что связано с более высокой концентрацией поглощенного водорода. Измеренная абсолютная концентрация водорода в образцах с покрытием МР и ВДО составила 140 ppm и 238 ppm соответственно, что гораздо выше предела

растворимости в решетке α циркония. Образование гидридных соединений циркония также указывает на проникновение водорода через покрытие и модифицированный титансодержащий слой. Фазовый состав, параметры решеток и измеренные концентрации водорода (C_H) в образцах приведены в таблице 5.2. Таким образом, поглощенные 140 ppm водорода могут быть полностью захвачены имплантированным слоем и покрытием без образования гидридных соединений титана и циркония. Также видно, что при увеличении концентрации поглощенного водорода до 238 ppm, водород диффундирует глубже имплантированного слоя и приводит к выпадению δ гидридов ZrH, концентрация которых в анализируемом поверхностном слое не превышает 12%.

Таблица 5.2. Результаты дифракционных исследований и измеренная абсолютная концентрация водорода в образцах.

Образец	Фазы	Содержание, об.%	Параметры решетки, Å	Отношение параметров решетки c/a	Концентрация водорода C_H , ppm
Э110_TiN (MP)	Zr_ГПУ	27	a=3.2307 c=5.1477	1.593	8
	TiN_ГЦК	73	a=4.2379	-	
Э110_TiN (MP)+H	Zr_ГПУ	25	a=3.2289 c=5.1433	1.593	140
	TiN_ГЦК	75	a=4.2423	-	
Э110_TiN (ВДО)	Zr_ГПУ	89	a=3.2310 c=5.1447	1.592	15
	TiN_ГЦК	11	a=4.2355	-	
Э110_TiN (ВДО)+H	Zr_ГПУ	75	a=3.2297 c=5.1453	1.593	238
	TiN_ГЦК	13	a=4.2360	-	
	δ -ZrH_ГЦК	12	a=4.7804	-	

Кинетические кривые падения давления водорода в камере при наводороживании (400 °C, 1 час) образцов приведены на рис. 5.8. Видно, что формирование градиентной структуры TiN/Ti/Э110 приводит к значительному уменьшению интенсивности наводороживания сплава в сравнении со сплавом после ПИИИ и в сравнении со сплавом с покрытием TiN. Таким образом, при комплексном модифицировании поверхности,

включающем ПИИИ титана и осаждение покрытий TiN, как методом МР, так и ВДО, наблюдается наименьшее снижение давления водорода в камере, что указывает на высокую стойкость покрытий при защите от проникновения водорода.

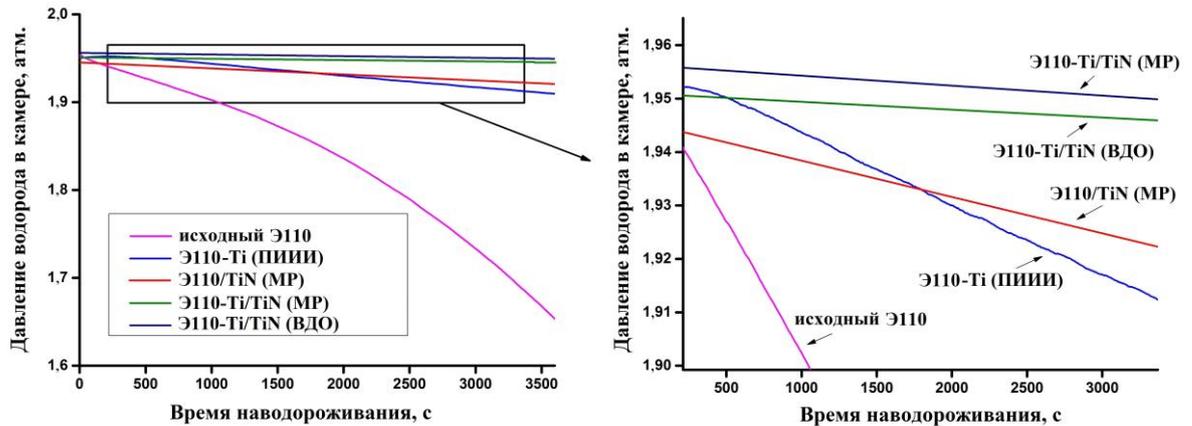


Рисунок 5.8 – Кинетические кривые падения давления водорода в камере при температуре 400 °С.

Рассчитанные значения скорости сорбции водорода образцами представлены в табл. 5.3. Скорость сорбции водорода циркониевым сплавом уменьшается в 40 и 18,4 раза после осаждения покрытия TiN и ПИИИ титана соответственно. Наименьшая скорость сорбции водорода составила $1,8 \times 10^{-5}$ $\text{см}^3 \text{H}_2 / (\text{см}^2 \text{с})$ при формировании градиентной структуры TiN/Ti/Э110 (ВДО).

Таблица 5.3. Скорость сорбции водорода образцами.

Образец	Скорость сорбции, $\times 10^{-4} \text{см}^3 \text{H}_2 / (\text{см}^2 \text{с})$
исходный Э110	13,7
Э110-Ti (ПИИИ)	0,74
Э110/TiN (МР)	0,34
TiN/Ti/Э110 (МР)	0,22
TiN/Ti/Э110 (ВДО)	0,18

Анализ распределения элементов в образцах до и после наводороживания до заданной концентрации (140 и 238 ppm) проводился методом оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда (рис. 5.9). Профили распределения наглядно демонстрируют сформированные покрытия нитрида титана и переходный имплантированный слой (интерфейс), образованный в результате ПИИИ титана. Ширина интерфейса может отличаться от истинного значения, ввиду сложностей пересчета

коэффициентов распыления сформированных слоев. Содержание азота в интерфейсе уменьшается до значений содержания азота в глубине сплава примерно на половине ширины интерфейса (рис. 5.9а и б). Для обоих покрытий TiN распределение титана и азота по глубине близко к равномерному. Однако концентрация азота в пленках, осажденных методом МР, выше, чем ВДО, что видно из отношения N/Ti. Соотношение N/Ti в осажденных покрытиях, измеренное методом ЭДРС, составило 0,9 и 0,7 для покрытий МР и ВДО соответственно.

Распределение и накопление водорода в образцах после наводороживания представлено на рис. 5.9в и г. Интенсивность линии водорода снижается в покрытии TiN и увеличивается в имплантированном титаном интерфейсе, что свидетельствует о захвате и накоплении водорода в

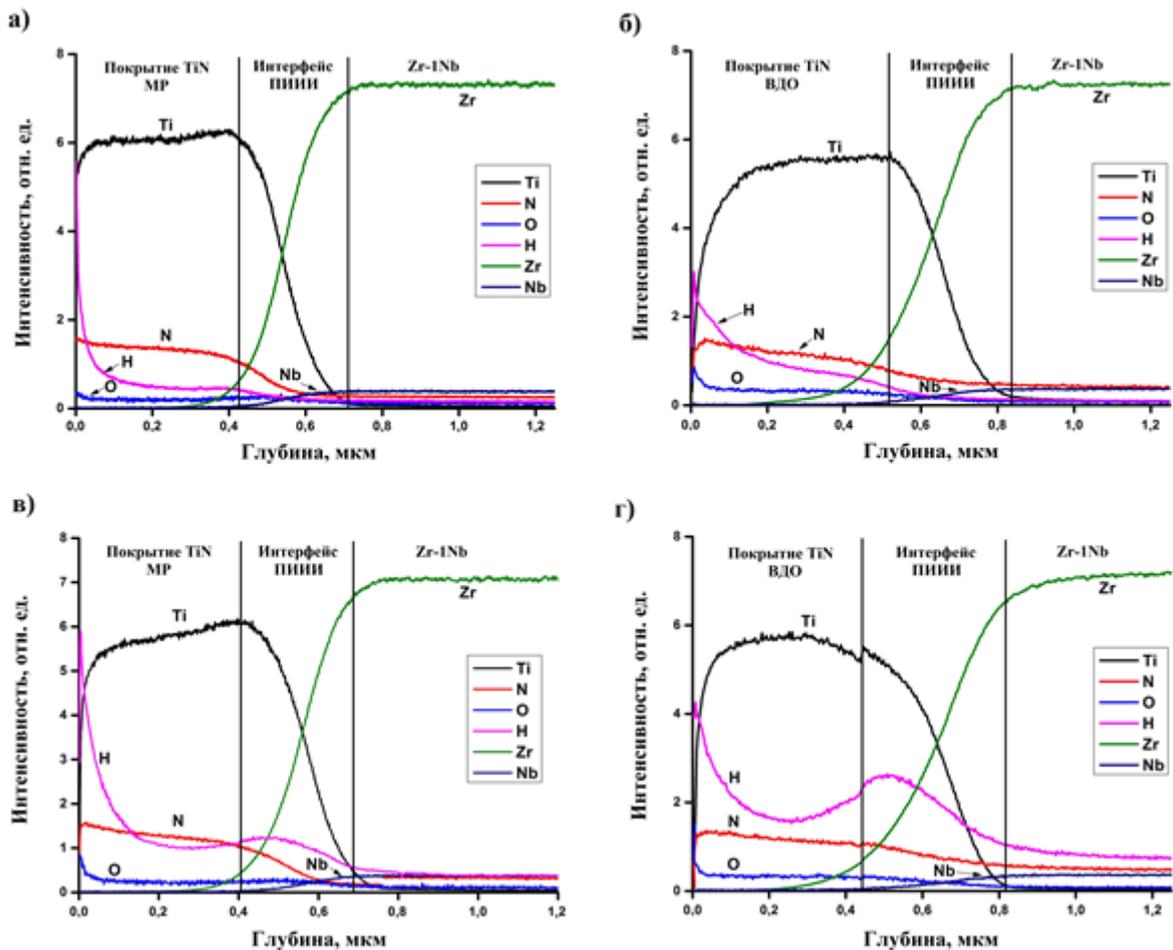


Рисунок 5.9 – Профили распределения элементов по глубине в образцах сплава Zr-1Nb после ПИИИ и осаждения покрытий TiN методом МР и ВДО до (а, б) и после (в, г) наводороживания.

интерфейсе (рис. 5.9в и г). При этом необходимо отметить, что в образце сплава после ПИИИ и осаждения TiN методом МР бóльшая часть поглощенного водорода (140 ppm) находится в покрытии и интерфейсе (рис. 5.9в). Некоторое количество водорода проникает через модифицированный слой в образце сплава с покрытием TiN (рис. 5.9г), осажденным методом ВДО, ввиду большей концентрации поглощенного водорода (238 ppm). Данные результаты хорошо коррелируют с данными рентгеноструктурного анализа, свидетельствующего о выпадении δ гидридов циркония (примерно 12%) в образце с покрытием ВДО и отсутствие гидридных фаз в образце сплава с покрытием МР.

5.3. Адгезионная прочность и термическая стойкость систем TiN/Ti/Э110

Измерение адгезионной прочности покрытий до и после наводороживания проводилось методом царапания (скретч-тест). Параметры измерения: начальная нагрузка 0,01 Н, конечная нагрузка 10 Н, скорость нагружения 10 Н/мин, длина царапины 10 мм. Оптические изображения трэков (царапин) представлены на рисунке 5.10. Покрытие TiN, осажденное методом ВДО, обладает лучшей адгезией (3,2 Н) в сравнении с покрытием, осажденным методом МР, критическая нагрузка для которого составляет 2 Н. Механизм деформации и разрушения покрытий до наводороживания также различен: в покрытиях ВДО на начальной стадии появляются поперечные трещины, в то время как в покрытиях МР трещин не наблюдается. После наводороживания адгезионная прочность обоих покрытий не ухудшается. Более того, для покрытий TiN (ВДО) критическая нагрузка отрыва покрытия возросла после наводороживания, что указывает на увеличение адгезионной прочности. При этом после наводороживания поперечных трещин в данном покрытии больше не наблюдается, что может быть связано с релаксацией внутренних напряжений в покрытии при термоводородном воздействии.

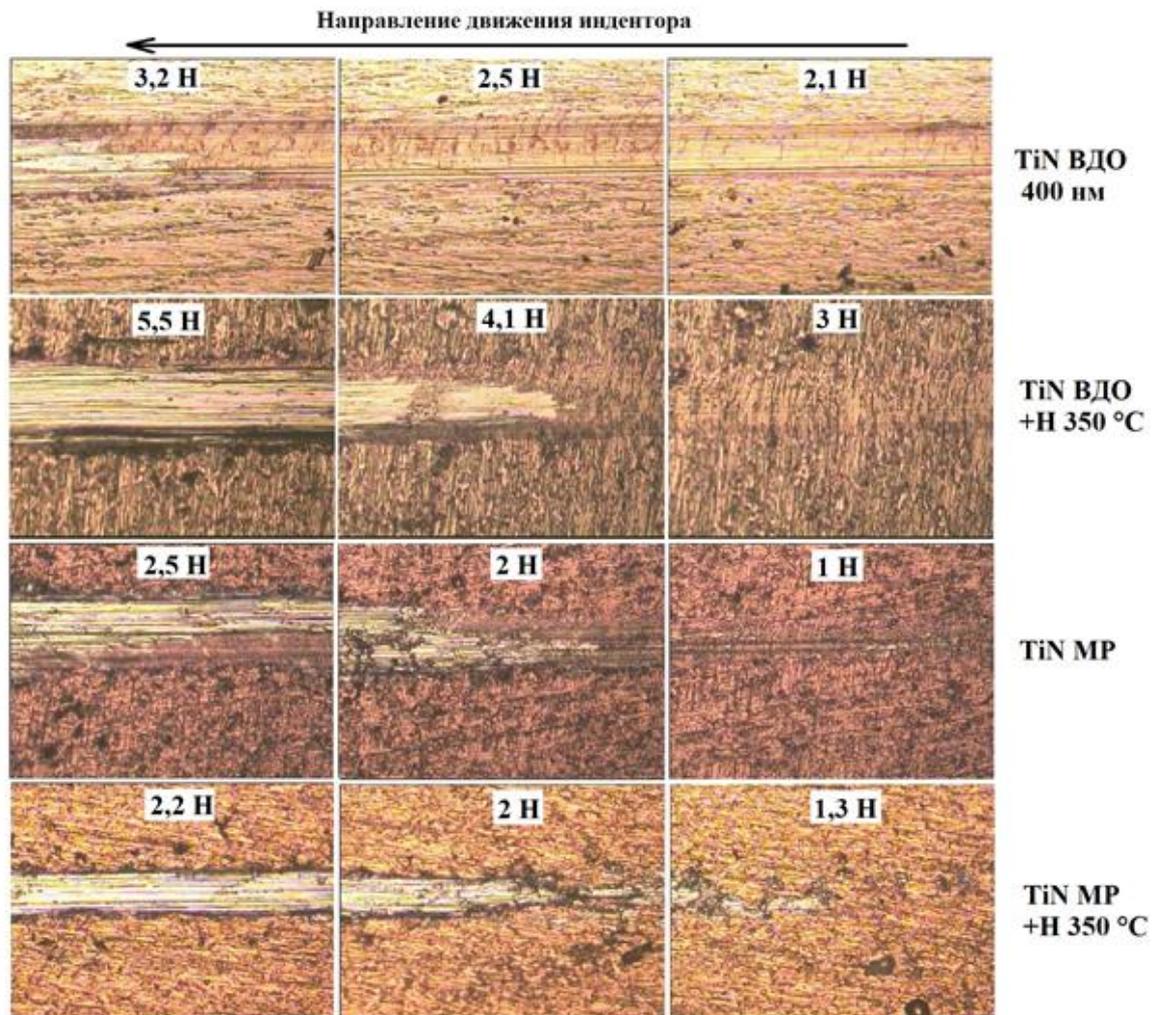


Рисунок 5.10 – Оптические изображения адгезионных трэков покрытий TiN, осажденных методами МР и ВДО, на подложки из сплава Э110 до и после наводороживания. На изображениях указана нагрузка, приложенная к индентору.

Анализ стойкости покрытий TiN, осажденных на модифицированный титансодержащий слой, в условиях термического циклирования проводился в вакуумной печи с водяным охлаждением. Скорость нагрева и охлаждения составляла 200 и ~ 2000 °С/мин соответственно. Остаточное давление в камере 6×10^{-3} Па. Проводилось 3 цикла нагрева и последующего охлаждения образцов. Сканирующие электронные изображения поверхности образцов после термоциклирования приведены на рис. 5.11. Видно, что после термоциклирования нарушений сплошности покрытий не происходит, что свидетельствует о стойкости систем TiN(МР)/Ti/Э110 и TiN(ВДО)/Ti/Э110 в условиях резко меняющихся температур до 800 °С.

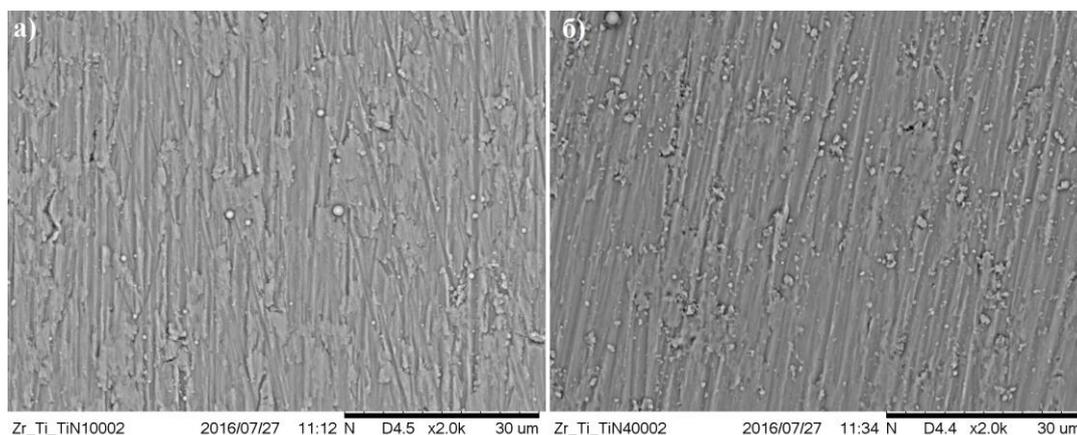


Рисунок 5.11 – СЭМ поверхности образцов с покрытием TiN(MP)/Ti/Э110 (а) и TiN(ВДО)/Ti/Э110 (б) после термоциклирования до 800 °С.

5.4. Физико-механические свойства покрытий TiN и TiN/Ti

Физико-механические свойства разрабатываемых покрытий во многом определяют их эксплуатационные возможности. Высокая твердость покрытий, модуль упругости, износостойкость, низкий коэффициент трения и хорошие адгезионные свойства покрытий TiN могут обеспечить защиту от износа и механических повреждений, как в условиях эксплуатации, так и при сборке и транспортировке конструкционных элементов, изготовленных из циркониевых сплавов. Оценка механических свойств (твердость, модуль Юнга) в настоящей работе проводилась методом наноиндентирования (по методу Оливера-Фарра). Для оценки стойкости материала к упругой деформации разрушения также рассчитывались соотношения твердости к модулю Юнга H/E и H^3/E^2 , известные как индекс пластичности материала и сопротивление пластической деформации соответственно.

Измерение механических характеристик покрытий проводилось на кремниевых подложках. Циркониевый сплав является достаточно мягким материалом, его твердость по Виккерсу составляет ~2 ГПа, что не позволяет измерить реальную твердость покрытия TiN из-за «продавливания» подложки. Таким образом, при наноиндентировании покрытий использовались подложки из кремния (твердость по Виккерсу ~ 12 ГПа), на которые осаждались покрытия TiN и TiN/Ti в одном технологическом цикле с подложками из сплава Э110. Формирование покрытий осуществлялось при

параметрах, указанных в табл. 5.1. Результаты измерений твердости и модуля Юнга (средние по 10 измерениям), а также расчетов показателей H/E и H^3/E^2 приведены в табл. 5.4. Параметры нагружения: максимальная нагрузка – 20 мН, скорость нагружения – 40 мН/мин. Типичные кривые нагружения и разгружения при наноиндентировании покрытий показаны на рисунке 5.12. Измеренная твердость покрытий TiN превышает твердость циркониевого сплава более чем в 10 раз. В свою очередь, осаждение покрытия TiN на титановый подслоя приводит к повышению твердости покрытия с 20 ± 2 ГПа (без подслоя) до 25 ± 3 ГПа. При этом модуль Юнга изменяется незначительно и составляет примерно 230 ± 20 ГПа для обоих покрытий, что более чем в 2 раза выше, чем у циркониевого сплава Э110 (90-100 ГПа).

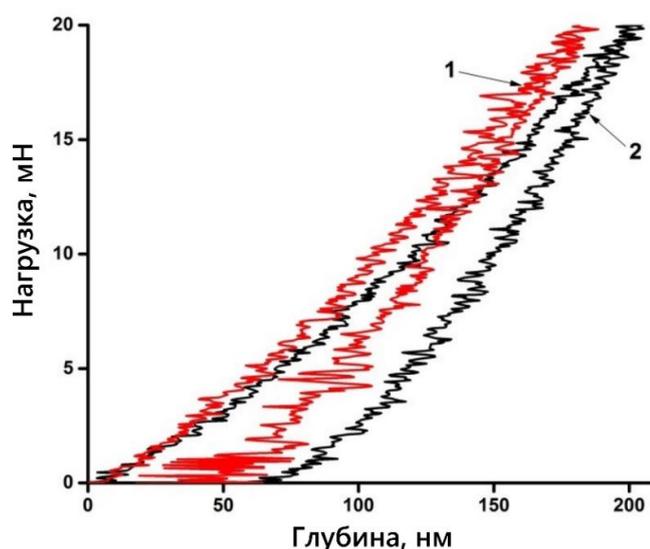


Рисунок 5.12 – Кривая нагружения и разгружения при наноиндентировании образцов с покрытием TiN/Ti (1) и TiN (2).

Наряду с увеличением твердости покрытия, содержащего подслоя титана, покрытие становится более эластичным, о чем свидетельствует увеличение показателя H/E . Сопротивление пластической деформации увеличивается практически в 2 раза (до 0,29 ГПа) при формировании промежуточного слоя титана.

Таблица 5.3. Значения твердости и модуля Юнга покрытий

Образец	Твердость H , ГПа	Модуль Юнга E , ГПа	H/E	H^3/E^2 , ГПа
TiN/Si	20 ± 2	230 ± 20	0,087	0,15
TiN/Ti/Si	25 ± 3	230 ± 20	0,109	0,30

5.5. Трибологические свойства систем TiN/Ti/Э110

Для оценки коэффициента трения и износостойкости формируемых защитных систем TiN/Ti/Э110 проводились трибологические испытания. Формирование системы TiN/Ti/Э110 осуществлялось при параметрах, указанных в табл. 5.2 (осаждение TiN проводилось из плазмы дугового разряда). Трибологические испытания проводились на трибометре ТНТ-S-AX0000 фирмы CSM при сухом трении. В качестве контртела использовался карбидкремниевый шар. К индентеру прикладывалась постоянная нагрузка 2 Н. Изменение коэффициентов трения системы TiN/Ti/Э110 и исходного сплава Э110 в зависимости от количества трэков (кругов) представлено на рис. 5.13. Видно, что сформированная система обладает низким коэффициентом трения ~0,15 за счет трибологических свойств покрытия TiN. Коэффициент трения исходного сплава Э110 варьируется в диапазоне 0,4-0,5.

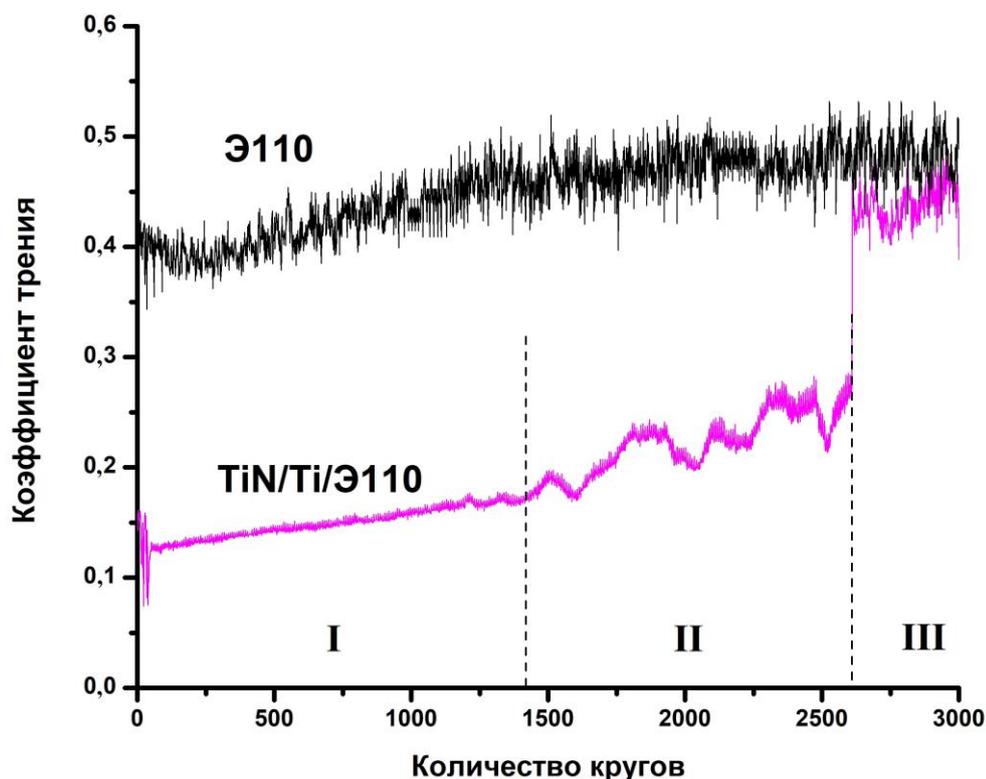


Рисунок 5.13 – Эволюция коэффициента трения системы TiN/Ti/Э110.

Эволюция коэффициента трения системы TiN/Ti/Э110 характеризуется тремя стадиями: I этап характеризуется низким коэффициентом трения, когда

трение происходит между поверхностью покрытия и SiC шаром, где происходит разравнивание поверхности (истирание неровностей поверхности) и образование мелких частиц покрытия TiN (так называемый дебриз-эффект), которые увеличивают износ покрытия приводя к росту коэффициента трения; II этап характеризуется появлением больших флуктуаций на фоне роста коэффициента трения, что обусловлено истиранием переходного слоя между покрытием TiN и титансодержащим имплантированным слоем, с последующим истиранием последнего; на III этапе происходит резкое увеличение коэффициента трения до значений 0,4-0,45, являющихся типичным для циркониевого сплава.

Таблица 5.4. Характеристика износа образцов.

Образец	Э110	TiN/Ti/Э110
Средняя площадь поперечного трэка износа S , мкм ²	16300	1650

Результаты расчетов средней площади поперечного сечения S трэков износа приведены в таблице 5.4. 3D-изображения трэков износа, полученных на оптическом профилометре, представлены на рисунке 5.14. Анализ трэков износа показал, что формирование градиентной поверхностной структуры TiN/Ti/Э110 существенно увеличивает износостойкость сплава Э110 (в ~10 раз), что обусловлено низким коэффициентом трения и высокой твердостью покрытия TiN, а также переходным титансодержащим модифицированным слоем, повышающим адгезию TiN и несущую способность (твердость переходного поверхностного слоя) сплава Э110.

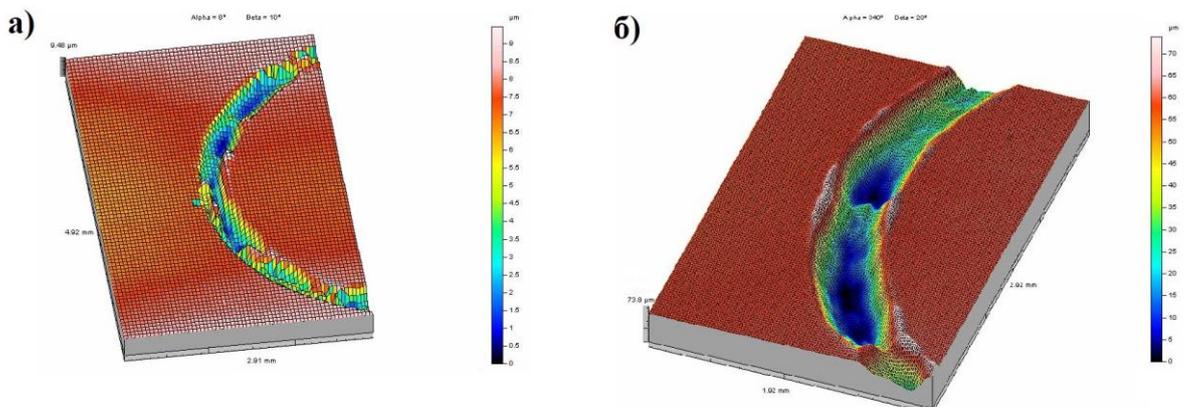


Рисунок 5.14 – Трэки износа образцов исходного сплава Э110 (а) и системы TiN/Ti/Э110 (б).

Подводя итог, было показано, что формирование градиентной поверхностной структуры TiN/Ti/Э110 улучшает трибологические свойства циркониевого сплава, что должно обеспечивать хорошие свойства защитного слоя при фреттинг-износе циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов при вибрациях, вызванных потоком теплоносителя, и дебриз-повреждениях.

5.6. Выводы

1. Покрытия нитрида титана TiN, осажденные методом магнетронного распыления, толщиной ~1,5 мкм, снижают скорость наводороживания циркониевого сплава Э110 более чем на порядок величины при температуре 350 °С. Формирование промежуточного подслоя титана повышает защитные свойства покрытия TiN от проникновения водорода при температурах до 800 °С, что обусловлено повышением адгезионной прочности и трещиностойкости покрытия TiN.

2. Формирование градиентной структуры TiN/Ti/Э110 («покрытие TiN-модифицированный титансодержащий слой-Э110») обеспечивает барьерные свойства по отношению к водороду и стойкость покрытия TiN в условиях термического циклирования до 800 °С. Осаждение покрытий нитрида титана на поверхность титансодержащего модифицированного слоя приводит к снижению скорости сорбции водорода циркониевым сплавом в ~60 раз при осаждении методом магнетронного распыления и в ~75 раз при осаждении из плазмы дугового разряда. Покрытия TiN, осажденные методом ВДО, обладают лучшими защитными свойствами, по-видимому, за счет более плотной микроструктуры.

3. Механические и трибологические свойства поверхности циркониевого сплава Э110 существенно улучшаются при формировании градиентной поверхностной структуры TiN/Ti/Э110: повышается твердость в ~10 раз, модуль Юнга в ~2 раза, снижается коэффициент трения в 2-2,5 раза, повышается износостойкость (в ~10 раз).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными результатами, полученными при выполнении диссертационной работы, являются:

1. В работе выполнены систематические исследования влияния плазменно-иммерсионной ионной имплантации из плазмы вакуумного дугового разряда и осаждения титана и покрытий TiN из того же разряда на структуру, морфологию, валентное состояние и механические свойства получаемых модифицированных приповерхностных слоёв, сформированных на поверхности циркониевого сплава Э110.
2. Впервые показано, что ПИИИ титана при потенциале смещения 1500 В приводит к формированию на поверхности сплава Э110 модифицированного слоя с мелкозернистой структурой (50-100 нм) и градиентным распределением титана и циркония по глубине; при потенциалах смещения 500 В и 1000 В помимо модифицированного слоя формируется тонкое титановое покрытие.
3. Выявлено, что в результате обработки поверхности сплава методом ПИИИ существенно снижается скорость сорбции водорода (до 40 раз), что обусловлено формированием оксидных соединений титана (TiO_2 и Ti_2O_3) и циркония (ZrO_2) на поверхности модифицированного слоя, а также его дефектной структурой. Присутствие оксидов TiO_2 и Ti_2O_3 на поверхности обеспечивает лучшие защитные свойства в сравнении с пленкой ZrO_2 сформированной на поверхности исходного сплава Э110.
4. Взаимодействие водорода с модифицированным слоем при температуре 400 °С сопровождается частичным восстановлением диоксида титана TiO_2 на поверхности до Ti_2O_3 и TiO , и захватом водорода вблизи вакансионных дефектов, распределение которых в глубину достигает 400 нм, с формированием водород-вакансионных комплексов.
5. ПИИИ титана приводит к повышению коррозионной стойкости циркониевого сплава Э110 в 2 раза (5 ч окисления): коррозия протекает более

равномерно, снижается доля неустойчивой тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$, а оксидный слой преимущественно состоит из моноклинной фазы диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$. При длительных испытаниях (более 24 ч окисления) коррозионный привес имплантированного титаном сплава находится на одном уровне со сплавом без обработки.

6. Установлено, что покрытия нитрида титана толщиной ~ 450 нм, осажденные на поверхность титансодержащего модифицированного слоя, приводят к снижению скорости сорбции водорода циркониевым сплавом в ~ 60 раз при осаждении методом магнетронного распыления и в ~ 75 раз при осаждении из плазмы вакуумного дугового разряда.

7. Разработан способ формирования градиентной поверхностной структуры «покрытие TiN-модифицированный титансодержащий слой» обеспечивающей барьерные свойства по отношению к водороду и стойкость покрытия TiN в условиях термического циклирования до 800 °С.

8. Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологии защиты конструкционных и функциональных материалов от проникновения водорода на основе вакуумных ионно-плазменных методов модифицирования поверхности и осаждения покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khatkhatay F. et al. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water //Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 451. – №. 1-3. – P. 346-351.
2. Sung J. H., Kim T. H., Kim S. S. Fretting damage of TiN coated zircaloy-4 tube //Wear. – 2001. – Vol. 250. – №. 1-12. – P. 658-664.
3. Kashkarov E. B., Vilkhivskaya O. V., Zakharchenko S. A. Thermal stability and hydrogenation behavior of Zr-1Nb alloy with TiN_x and Ti/TiN_x coatings //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – Vol. 741. – №. 1. – P. 012192.
4. Alat E. et al. Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Vol. 478. – P. 236-244.
5. Ghasemi S., Shanaghi A., Chu P. K. Corrosion behavior of reactive sputtered Ti/TiN nanostructured coating and effects of intermediate titanium layer on self-healing properties //Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 326. – P. 156-164.
6. Чернов И. П., Черданцев Ю. П., Лидер А. М. Накопление и удаление водородных дефектов при радиационной и термической обработке титана //Физика и химия обработки материалов. – 2002. – №. 3. – С. 55-59.
7. Кривелевич С. А., Крылов П. Н., Юсупов И. З. Возможный механизм глубокого проникновения радиационных дефектов //Высокочистые вещества. – 1995. – №. 2. – С. 113-118.
8. Черданцев Ю. П., Чернов И. П., Тюрин Ю. И. Методы исследования систем металл-водород //Томск: ТПУ. – 2008. – Т. 286.
9. Бобровников Ю. А. и др. Исследование неоднородности тонких пленок спектрофотометрическими методами //Вестник МГУ, серия физика-астрономия. – 1997. – №. 4. – С. 24-27.
10. Pierron O. N. et al. The influence of hydride blisters on the fracture of Zircaloy-4 //Journal of nuclear materials. – 2003. – Vol. 322. – №. 1. – P. 21-35.

11. Neureiter N. P. et al. Lessons learned from the Fukushima nuclear accident for improving safety of US nuclear plants //The National academy of Sciences. – 2014.
12. Gangloff R. P., Ives M. B. (ed.). Environment-induced Cracking of Metals: Proceedings of the First International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals: Held in Conjunction with the First World Materials Congress: October 2-7, 1988, the American Club, Kohler, Wisconsin, USA. – National Association of Corrosion Engineers, 1990.
13. Gerberich W. W. et al. Hydrogen/plasticity interactions in stress corrosion cracking //Corrosion–Deformation Interactions (CDI'92), Les Editions de Physique, Les Ulis. – 1993. – P. 325-353.
14. Черняева Т. П., Остапов А. В. Водород в цирконии часть 1 //Вопросы атомной науки и техники. – 2013.
15. Terrani K. A. et al. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride //Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 397. – №. 1-3. – P. 61-68.
16. Hong E., Dunand D. C., Choe H. Hydrogen-induced transformation superplasticity in zirconium //International journal of hydrogen energy. – 2010. – Vol. 35. – №. 11. – P. 5708-5713.
17. Zuzek E. et al. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system //Bulletin of alloy phase diagrams. – 1990. – Vol. 11. – №. 4. – P. 385-395.
18. Никитенков Н. Н. и др. Исследования накопления водорода в циркониевом сплаве методом термостимулированного газовыделения //Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – №. 4.
19. Соменков В. А., Шильштейн С. Ш. Изменение объема при растворении водорода в переходных металлах и интерметаллических соединениях //Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 86. – №. 3. – С. 114.

20. Семенов К. Н., Клямкин С. Н. Химические аспекты проблемы “металлического” водорода //Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2000. – Т. 41. – №. 2. – С. 142-143.
21. Fukai Y. The metal-hydrogen system: basic bulk properties. – Springer Science & Business Media, 2006. – Vol. 21.
22. Liu L. et al. First-principles study for strain effects on oxygen migration in zirconium //Computational Materials Science. – 2018. – Vol. 144. – P. 345-354.
23. Яртысь В. А., Бурнашева В. В., Семенов К. Н. Структурная химия гидридов интерметаллических соединений //Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – №. 4. – С. 529-562.
24. Somenkov V. A., Shil'stein S. S. Phase transitions of hydrogen in metals //Progress in Materials Science. – 1980. – Vol. 24. – P. 267-335.
25. Khoda-Bakhsh R., Ross D. K. Determination of the hydrogen site occupation in the α phase of zirconium hydride and in the α and β phases of titanium hydride by inelastic neutron scattering //Journal of Physics F: Metal Physics. – 1982. – Vol. 12. – №. 1. – P. 15.
26. Blanter M. S. et al. Strain-induced interaction of hydrogen atoms with dissolved atoms in IVA group metals //Journal of alloys and compounds. – 2002. – Vol. 345. – №. 1-2. – P. 1-9.
27. Westlake D. G. Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: geometric considerations //Journal of the Less Common Metals. – 1983. – Vol. 90. – №. 2. – P. 251-273.
28. Westlake D. G. A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of LaNi_5 , LaNi_4Al and LaNi_4Mn //Journal of the Less common Metals. – 1983. – Vol. 91. – №. 2. – P. 275-292.
29. Switendick A. C. Band structure calculations for metal hydrogen systems //Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1979. – Vol. 117. – №. 117. – P. 89-112.

30. Straumal B., Baretzky B. Grain boundary phase transitions and their influence on properties of polycrystals //Interface Science. – 2004. – Vol. 12. – №. 2-3. – P. 147-155.
31. Neogy S. et al. Annealing studies on Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1 Fe alloys //Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2004. – Vol. 57. – №. 5. – P. 509-519.
32. Neogy S. et al. Microstructural evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1 Fe alloys //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2007. – Vol. 38. – №. 3. – P. 485-498.
33. Banerjee S., Mukhopadhyay P. Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys. – Elsevier, 2010. – Vol. 12.
34. Попов С. Г., Проселков В. Н. Теплоемкость в двухфазных областях и теплота фазовых превращений некоторых бинарных сплавов системы Zr-Mb //Атомная энергия. – 2005. – Т. 99. – №. 1. – С. 13-26.
35. Ivanova S. V., Shikov A. K., Bocharov O. V. Hydrogen charging of zirconium parts in the process of manufacturing and operation: a factor limiting their life in VVÉR and RBMK reactors //Metal science and heat treatment. – 2003. – Vol. 45. – №. 7-8. – P. 321-327.
36. Weatherly G. C. The precipitation of γ -hydride plates in zirconium //Perspectives in Hydrogen in Metals. – 1986. – P. 449-460.
37. Baek J. H., Jeong Y. H. Breakaway phenomenon of Zr-based alloys during a high-temperature oxidation //Journal of Nuclear Materials. – 2008. – Vol. 372. – №. 2-3. – P. 152-159.
38. Steinbrück M. Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures //Journal of nuclear materials. – 2004. – Vol. 334. – №. 1. – P. 58-64.
39. Silva K.-R.F., dos Santos D.S., Robeiro A.F., Almeida L.H. Hydrogen diffusivity and hydride formation in rich-zirconium alloys used in nuclear reactors // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – Vol. 297- 301. – P. 722-727.

40. Eadie R. L., Coleman C. E. Effect of stress on hydride precipitation in zirconium-2.5% niobium and on delayed hydride cracking //Scripta metallurgica. – 1989. – Vol. 23. – №. 11. – P. 1865-1870..
41. Kudiiarov V. et al. Influence of surface state on hydrogen sorption by zirconium alloy Zr1Nb //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2016. – Vol. 1772. – №. 1. – P. 030019.
42. Garde A. M. Enhancement of aqueous corrosion of zircaloy-4 due to hydride precipitation at the metal-oxide interface //Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium. – ASTM International, 1991.
43. Kido T. A study on enhanced uniform corrosion of Zircaloy-4 cladding during high burnup operation in PWRS //Proceedings of the sixth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors. – 1993.
44. Blat M., Noel D. Detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zirconium alloys //Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium. – ASTM International, 1996.
45. Blat M. et al. Contribution to a better understanding of the detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zircaloy-4 cladding materials //Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium. – ASTM International, 2000.
46. Dali Y. et al. Corrosion kinetics under high pressure of steam of pure zirconium and zirconium alloys followed by in situ thermogravimetry //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Vol. 426. – №. 1-3. – P. 148-159.
47. Couet A., Motta A. T., Comstock R. J. Hydrogen pickup measurements in zirconium alloys: Relation to oxidation kinetics //Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 451. – №. 1-3. – P. 1-13.
48. Bryner J. S. The cyclic nature of corrosion of Zircaloy-4 in 633 K water //Journal of nuclear materials. – 1979. – Vol. 82. – №. 1. – P. 84-101.

49. Калинин Б. А. и др. Физическое материаловедение. Учебник для вузов в 6 т. Том 6. Часть 1. Конструкционные материалы ядерной техники //под ред. Калина Б.А. М.: МИФИ. – 2008.
50. Tupin M. et al. Hydrogen diffusion process in the oxides formed on zirconium alloys during corrosion in pressurized water reactor conditions //Corrosion Science. – 2017. – Vol. 116. – P. 1-13.
51. Wagner C. Beitrag zur theorie des anlaufvorgangs //Zeitschrift für physikalische Chemie. – 1933. – Vol. 21. – №. 1. – P. 25-41.
52. Dali Y. et al. Corrosion kinetics under high pressure of steam of pure zirconium and zirconium alloys followed by in situ thermogravimetry //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Vol. 426. – №. 1. – P. 148-159.
53. Huang J. H., Huang S. P., Ho C. S. The ductile-brittle transition of a zirconium alloy due to hydrogen //Scripta metallurgica et materialia. – 1993. – Vol. 28. – №. 12. – P. 1537-1542.
54. Yamanaka S. et al. Characteristics of zirconium hydrogen solid solution //Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 372. – №. 1-2. – P. 129-135.
55. Kim J. H. et al. Effect of the hydrogen contents on the circumferential mechanical properties of zirconium alloy claddings //Journal of alloys and compounds. – 2007. – Vol. 431. – №. 1-2. – P. 155-161.
56. Krishna K. V. M. et al. Resistance to hydride formation in zirconium: an emerging possibility //Acta materialia. – 2006. – Vol. 54. – №. 18. – P. 4665-4675.
57. Singh R. N. et al. Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of Zr–2.5 wt% Nb pressure tube alloy //Journal of nuclear materials. – 2004. – Vol. 325. – №. 1. – P. 26-33.
58. Nilsson K. F., Jakšić N., Vokál V. An elasto-plastic fracture mechanics based model for assessment of hydride embrittlement in zircaloy cladding tubes //Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 396. – №. 1. – P. 71-85.
59. Le Saux M. et al. Behavior and failure of uniformly hydrided Zircaloy-4 fuel claddings between 25 C and 480 C under various stress states, including RIA

- loading conditions //Engineering Failure Analysis. – 2010. – Vol. 17. – №. 3. – P. 683-700.
60. Lemaignan C. Zirconium alloys: properties and characteristics. – 2012. – P. 217-232.
61. Banerjee S., Banerjee M. K. Nuclear applications: zirconium alloys. – 2014.
62. Krishnan R., Asundi M. K. Zirconium alloys in nuclear technology //Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences. – 1981. – Vol. 4. – №. 1. – P. 41-56.
63. ECM E. M. Reference module in materials science and materials engineering. – 2016.
64. Jung Y. I. et al. Effect of Cr on the creep properties of zirconium alloys //Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 396. – №. 2-3. – P. 303-306.
65. Couet A., Motta A., Comstock R. Effect of alloying elements on hydrogen pickup in zirconium alloys //Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Volume. – ASTM International, 2015.
66. Alam T. et al. A review on the clad failure studies //Nuclear Engineering and Design. – 2011. – Vol. 241. – №. 9. – P. 3658-3677.
67. Chen L. et al. Zr–Sn–Nb–Fe–Si–O alloy for fuel cladding candidate: Processing, microstructure, corrosion resistance and tensile behavior //Corrosion Science. – 2015. – Vol. 100. – P. 332-340.
68. Chen L. et al. Effects of alloyed Si on the autoclave corrosion performance and periodic corrosion kinetics in Zr–Sn–Nb–Fe–O alloys //Corrosion Science. – 2015. – T. 100. – C. 651-662.
69. Datta J., Ghosh M., Dasgupta S. Simultaneous quantification of Zr, Cr and Cu in copper alloy matrix using charged particle activation analysis //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – Vol. 314. – №. 2. – P. 1161-1167.

70. Cheol N. et al. Effect of alloying elements on the thermal creep of zirconium alloys //Nuclear Engineering and Technology. – 2000. – Vol. 32. – №. 4. – P. 372-378.
71. Pahutová M., Kucharová K., Cadek J. Martensitic zirconium alloys: influence of chemical composition on creep characteristics //Journal of Nuclear Materials. – 1985. – Vol. 131. – №. 1. – P. 20-31.
72. Isobe T., Matsuo Y. Development of highly corrosion resistant zirconium-base alloys //Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium. – ASTM International, 1991.
73. Chun Y. B. et al. Effect of Mo on recrystallization characteristics of Zr–Nb–(Sn)–Mo experimental alloys //Journal of Nuclear Materials. – 1999. – Vol. 265. – №. 1-2. – P. 28-37.
74. Yang H. et al. Effects of alloying elements (Sn, Nb, Cr, and Mo) on the microstructure and mechanical properties of zirconium alloys //Journal of Nuclear Science and Technology. – 2015. – Vol. 52. – №. 9. – P. 1162-1173.
75. Isobe T., Matsuo Y. Development of highly corrosion resistant zirconium-base alloys //Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium. – ASTM International, 1991.
76. Займовский А. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – 1981.
77. Hong H. S. et al. Effects of copper addition on the tensile properties and microstructures of modified Zircaloy-4 //Journal of nuclear materials. – 2000. – Vol. 280. – №. 2. – P. 230-234.
78. Sabol G. P., Comstock R. J., Nayak U. P. Effect of dilute alloy additions of molybdenum, niobium, and vanadium on zirconium corrosion //Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium. – ASTM International, 2000.
79. Xie X. et al. Oxide microstructural evolution of Zr–0.7 Sn–0.35 Nb–0.3 Fe alloys containing Ge corroded in lithiated water //Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 451. – №. 1-3. – P. 255-263.

80. Novikov V. et al. Some results on the properties investigations of Zirconium alloys for VVER-1000 fuel cladding. – 2011.
81. Kim H. G. et al. Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 465. – P. 531-539.
82. Brachet J. C. et al. On-going studies at CEA on chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWRs fuel //Proceedings of. – 2015. – P. 13-19.
83. Zhong W. et al. Performance of iron–chromium–aluminum alloy surface coatings on Zircaloy 2 under high-temperature steam and normal BWR operating conditions //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Vol. 470. – P. 327-338.
84. Baczynski J. High temperature steam oxidation of titanium-coated Zircaloy-2 and Titanium-Zirconium Alloys. – 2014.
85. Khatkhatay F. et al. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water //Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 451. – №. 1-3. – P. 346-351.
86. Daub K., Van Nieuwenhove R., Nordin H. Investigation of the impact of coatings on corrosion and hydrogen uptake of Zircaloy-4 //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 467. – P. 260-270.
87. Пушилина Н. С. Исследование модификации поверхности циркониевого сплава импульсным электронным пучком : дис. – 2011.
88. Чернов И. П. и др. Свойства и структурное состояние поверхностного слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным пучком и насыщенного водородом //Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – №. 3. – С. 81-89.
89. Mahapatra R. et al. Ultrathin oxynitride films grown on Si_{0.74}Ge_{0.26}/Si heterolayers using low energy plasma source nitrogen implantation //Solid-state electronics. – 2005. – Vol. 49. – №. 3. – P. 449-452.

90. Анищик В. М., Углов В. В. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками. – 2003.
91. Valeeva A.K. et al. Ni-based protective-lubricant coatings for zirconium alloys //Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – Vol. 3. – №. 3. – P. 226-230.
92. Maier B. R. et al. Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 466. – P. 712-717.
93. Alat E. et al. Ceramic coating for corrosion (с3) resistance of nuclear fuel cladding //Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 281. – P. 133-143.
94. Daub K., Van Nieuwenhove R., Nordin H. Investigation of the impact of coatings on corrosion and hydrogen uptake of Zircaloy-4 //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 467. – P. 260-270.
95. Rezaee S., Rashed G. R., Golozar M. A. Electrochemical and oxidation behavior of yttria stabilized zirconia coating on zircaloy-4 synthesized via sol-gel process //International Journal of Corrosion. – 2013. – Vol. 2013.
96. Jin D. et al. A study of the zirconium alloy protection by Cr₃C₂-NiCr coating for nuclear reactor application //Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 287. – P. 55-60.
97. Ashcheulov P. et al. Thin polycrystalline diamond films protecting zirconium alloys surfaces: from technology to layer analysis and application in nuclear facilities //Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 359. – P. 621-628.
98. Wiklund U. et al. Multilayer coatings as corrosion protection of Zircaloy //Surface and Coatings Technology. – 1996. – Vol. 86. – P. 530-534.
99. Kuprin A. S. et al. Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 465. – P. 400-406.
100. Brown I. G. Metal vapor vacuum arc ion sources //Review of scientific instruments. – 1992. – Vol. 63. – №. 4. – P. 2351-2356.

101. Ryabchikov A. I. et al. High-intensity low energy titanium ion implantation into zirconium alloy //Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 439. – P. 106-112.
102. Рябчиков А.И., Степанов И.Б. //Патент России RU 2097868 С1, 1998.
103. Ryabchikov A. I., Stepanov I. B. Investigations of forming metal-plasma flows filtered from microparticle fraction in vacuum arc evaporators //Review of scientific instruments. – 1998. – Vol. 69. – №. 2. – P. 810-812.
104. Kudiiarov V. N. et al. Application of automated complex Gas Reaction Controller for hydrogen storage materials investigation //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications, 2013. – Vol. 740. – P. 690-693.
105. Anwand W. et al. Design and construction of a slow positron beam for solid and surface investigations //Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications, 2012. – Vol. 331. – P. 25-40.
106. Ли К., Бордулёв Ю. С., Лаптев Р. С. Спектрометр доплеровского уширения аннигиационной линии //Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых, г. Томск, 21-24 апреля 2015 г. – Томск, 2015. – 2015. – С. 153-155.
107. Roman S. et al. The Evolution of Defects in Zirconium in the Process of Hydrogen Sorption and Desorption //Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683.
108. Martin P. J., Bendavid A. Review of the filtered vacuum arc process and materials deposition //Thin solid films. – 2001. – Vol. 394. – №. 1-2. – P. 1-14.
109. Magonov S. N., Reneker D. H. Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy //Annual Review of Materials Science. – 1997. – Vol. 27. – №. 1. – P. 175-222.
110. Kienberger F. et al. Dynamic force microscopy imaging of plasmid DNA and viral RNA //Biomaterials. – 2007. – Vol. 28. – №. 15. – P. 2403-2411.

111. Stepanov I. B. et al. Vacuum arc filtered metal plasma application in hybrid technologies of ion-beam and plasma material processing //Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – №. 19-20. – P. 8596-8600.
112. Li Y. et al. Corrosion behavior and surface characterization of tantalum implanted TiNi alloy //Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202. – №. 13. – P. 3017-3022..
113. Nikitenkov N. N. et al. Study of the plasma immersion implantation of titanium in stainless steel //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2015. – Vol. 81. – №. 1. – P. 012018.
114. Береговский В. В., Духопельников Д. В., Марахтанов М. К. и др. //Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2008. – № 4. – С. 29.
115. Макаров Г. Н. Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью //Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176. – №. 2. – С. 121-174.
116. Смирнов Б. М. Кластерная плазма //Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. – №. 5. – С. 495-534.
117. Nikitenkov N. N., Sutygina A. N., Shulepov I. A., Kashkarov E. B. Pulsed plasma-immersion ion implantation of aluminum into VT1-0 titanium //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2016. – Т. 80. – № 2. – С. 117-119.
118. Peng D. Q. et al. Influence of titanium ions implantation on corrosion behavior of zirconium in 1 M H₂SO₄ //Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 252. – №. 6. – P. 2196-2203.
119. Kim T. et al. Phase transformation of oxide film in zirconium alloy in high temperature hydrogenated water //Corrosion Science. – 2015. – Vol. 99. – P. 134-144.
120. Bilek M. M. M. et al. Plasma-based ion implantation utilising a cathodic arc plasma //Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 156. – №. 1-3. – P. 136-142.

121. Курзина И. А. и др. Особенности формирования и локализации наноразмерных интерметаллидных фаз в системе Ti-Al в условиях ионной имплантации //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9. – №. 4. – С. 422-430.
122. Yang H. L. et al. Investigation on microstructural evolution and hardening mechanism in dilute Zr–Nb binary alloys //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Vol. 481. – P. 117-124.
123. Kim H. G., Park J. Y., Jeong Y. H. Phase boundary of the Zr-rich region in commercial grade Zr–Nb alloys //Journal of nuclear materials. – 2005. – Vol. 347. – №. 1-2. – P. 140-150.
124. Jeong Y. H., Lee K. O., Kim H. G. Correlation between microstructure and corrosion behavior of Zr–Nb binary alloy //Journal of nuclear materials. – 2002. – Vol. 302. – №. 1. – P. 9-19.
125. Peng D. Q., Bai X. D., Chen B. S. Corrosion behavior of carbon implanted ZIRLO alloy in 1 M H₂SO₄ //Journal of materials science. – 2005. – Vol. 40. – №. 5. – P. 1169-1175..
126. Tezuka Y. et al. Photoemission and bremsstrahlung isochromat spectroscopy studies of TiO₂ (rutile) and SrTiO₃ //Journal of the Physical Society of Japan. – 1994. – Vol. 63. – №. 1. – P. 347-357.
127. Erdem B. et al. XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation //Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – №. 9. – P. 2664-2669.
128. Krishnan P. et al. Characterization of photocatalytic TiO₂ powder under varied environments using near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy //Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – P. 43298.
129. Zhu J. et al. Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol–gel method with hydrothermal treatment and their characterization //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2006. – Vol. 180. – №. 1-2. – P. 196-204.

130. Song Z., Hrbek J., Osgood R. Formation of TiO₂ nanoparticles by reactive-layer-assisted deposition and characterization by XPS and STM //Nano letters. – 2005. – Vol. 5. – №. 7. – P. 1327-1332.
131. Beamson G. High resolution XPS of organic polymers //The Scienta ESCA 300 Database. – 1992..
132. Manakhov A. et al. Diene functionalisation of atmospheric plasma copolymer thin films //Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol. 205. – P. S466-S469.
133. Song Z. et al. Oxidation of amorphous Ni–Zr alloys studied by XPS, UPS, ISS and XRD //Applied surface science. – 1998. – Vol. 134. – №. 1-4. – P. 31-38.
134. Brenier R., Mugnier J., Mirica E. XPS study of amorphous zirconium oxide films prepared by sol–gel //Appl. Surf. Sci. – 1999. – Vol. 143. – № 1-4. – P. 85-91.
135. Matsuoka M. et al. Effects of ion energy and arrival rate on the composition of zirconium oxide films prepared by ion- beam assisted deposition //Journal of applied physics. – 1996. – Vol. 80. – №. 2. – P. 1177-1181.
136. N. S. Pushilina, V. N. Kudiiarov, A. M. Lider, A. D. Teresov. Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr-1Nb alloy //J. Alloys Compd. – 2015. – Vol. 645. – P. S476-S479.
137. Kudiiarov V. et al. Influence of surface state on hydrogen sorption by zirconium alloy Zr1Nb //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2016. – Vol. 1772. – №. 1. – P. 030019.
138. Qin Z., Zeng Y., Shoesmith D. W. Modeling hydrogen permeation through a thin titanium oxide film and palladium //Thin Solid Films. – 2013. – Vol. 534. – P. 673-679.
139. Nikitenkov N. N. et al. Interaction of Al₂O₃ thin films deposited on nanocrystalline titanium with hydrogen //Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 591. – P. 169-173.

140. Yokoyama K., Yamada D., Sakai J. Corrosion and hydrogen absorption of commercially pure zirconium in acid fluoride solutions //Corrosion Science. – 2013. – Vol. 73. – P. 375-381.
141. Evard E. A., Gabis I. E., Voyt A. P. Study of the kinetics of hydrogen sorption and desorption from titanium //Journal of alloys and compounds. – 2005. – Vol. 404. – P. 335-338.
142. Kudiiarov V. N. et al. The investigation of hydrogenation influence on structure changes of zirconium with nickel layer //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Vol. 135. – №. 1. – P. 012022.
143. Tupin M. et al. Hydrogen diffusion process in the oxides formed on zirconium alloys during corrosion in pressurized water reactor conditions //Corrosion Science. – 2017. – Vol. 116. – P. 1-13.
144. Kudiiarov V. et al. Influence of surface state on hydrogen sorption by zirconium alloy Zr1Nb //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2016. – Vol. 1772. – №. 1. – P. 030019.
145. Kudiiarov V. N. et al. Hydrogen sorption by Ni-coated titanium alloy VT1-0 //International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42. – №. 15. – P. 10604-10610.
146. Anders A. Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro-and nanoparticles: a review //Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 120. – P. 319-330.
147. Ryabchikov A. I. et al. Recent advances in surface processing with the filtered DC vacuum-arc plasma //Vacuum. – 2005. – Vol. 78. – №. 2-4. – P. 445-449.
148. Matthews A., Lefkow A. R. Problems in the physical vapour deposition of titanium nitride //Thin Solid Films. – 1985. – Vol. 126. – №. 3-4. – P. 283-291.

149. Tsyganov I. et al. Phase formation in aluminium implanted titanium and the correlated modification of mechanical and corrosive properties //Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 376. – №. 1-2. – P. 188-197.
150. Hyvarinen J., Samandi M., Evans P. J. Surface modification of austenitic stainless steel by titanium ion implantation [J] //Surf. Coat. Technol. – 1995. – Vol. 71. – P. 151-158.
151. Youssef A. A. et al. Tribological properties of Ti-implanted duralumin and stainless steel //Vacuum. – 2002. – Vol. 68. – №. 2. – P. 131-137.
152. Beck R. L. Zirconium-hydrogen phase system //Am. Soc. Metals, Trans. Quart. – 1962. – Vol. 55.
153. Krause-Rehberg R., Leipner H. S. Positron annihilation in semiconductors: defect studies. – Springer Science & Business Media, 1999. – Vol. 127.
154. Roman S. et al. The Evolution of Defects in Zirconium in the Process of Hydrogen Sorption and Desorption //Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683.
155. Perez R. A., Nakajima H., Dymont F. Diffusion in α -Ti and Zr //Materials transactions. – 2003. – Vol. 44. – №. 1. – P. 2-13.
156. Wei R. Low energy, high current density ion implantation of materials at elevated temperatures for tribological applications //Surface and Coatings Technology. – 1996. – Vol. 83. – №. 1-3. – P. 218-227.
157. Chae Y. K. et al. Correlation between Ti_2O_3 and oxygen absorption property of partially reduced TiO_2 (TiO_2-x) //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – Vol. 18. – №. 5. – P. 1572-1576.
158. Sinhamahapatra A. et al. Oxygen-deficient zirconia (ZrO_2-x): a new material for solar light absorption. Sci Rep 2016; 6: 27218.
159. Krause-Rehberg R., Leipner H. S. Positron annihilation in semiconductors: defect studies. – Springer Science & Business Media, 1999. – Vol. 127.

160. Tupin M. et al. Hydrogen diffusion process in the oxides formed on zirconium alloys during corrosion in pressurized water reactor conditions //Corrosion Science. – 2017. – Vol. 116. – P. 1-13.
161. Laptev R. S. et al. Gas-phase hydrogenation influence on defect behavior in titanium-based hydrogen-storage material //Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Vol. 27. – №. 1. – P. 105-111.
162. Laptev R. S. et al. Gas-phase hydrogenation influence on defect behavior in titanium-based hydrogen-storage material //Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Vol. 27. – №. 1. – P. 105-111.
163. Allen T. R., Konings R. J. M., Motta A. T. 5.03 corrosion of zirconium alloys //Comprehensive nuclear materials. – 2012. – P. 49-68.
164. Guo X. Hydrothermal degradation mechanism of tetragonal zirconia //Journal of materials science. – 2001. – Vol. 36. – №. 15. – P. 3737-3744.
165. Likhanskii V., Kolesnik M. On the evolution of wave structure at the metal/oxide interface during oxidation of Zr alloys //Corrosion Science. – 2014. – Vol. 87. – P. 416-420.
166. Kurapova O. Y., Konakov V. G. Phase evolution in zirconia based systems. – 2014.
167. Anders A. et al. (ed.). Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition. – New York etc. : Wiley, 2000. – Vol. 8.
168. Okamoto H. Nb-Zr (niobium-zirconium) //Journal of Phase Equilibria. – 1992. – Vol. 13. – №. 5. – P. 577-577.
169. Yang H. L. et al. Effect of molybdenum on microstructures in Zr-1.2 Nb alloys after β -quenching and subsequently 873 K annealing //Materials & Design. – 2016. – Vol. 104. – P. 355-364.
170. Grad H., Rubin H. Theoretical and Experimental Aspects of Controlled Nuclear Fusion //Proc. of the 2nd United Nat. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy. – 1958. – Vol. 31. – P. 190-197.

171. Peng D. Q. et al. Influence of titanium ions implantation on corrosion behavior of zirconium in 1 M H₂SO₄ //Applied surface science. – 2006. – Vol. 252. – №. 6. – P. 2196-2203.
172. Guo X. Hydrothermal degradation mechanism of tetragonal zirconia //Journal of materials science. – 2001. – Vol. 36. – №. 15. – P. 3737-3744.
173. Peng D. Q. et al. Influence of aluminum ions implanted on oxidation behavior of ZIRLO alloy at 500 C //Vacuum. – 2006. – Vol. 80. – №. 6. – P. 530-536.
174. Molins R. et al. Microscopy of Oxidation-3 //Proc. Third International Conference on the Microscopy of Oxidation, University of Cambridge, held during. – 1996. – P. 16-18.
175. Yao M. Y. et al. Oxidation behavior of β -Nb precipitates in Zr-1Nb-0.2 Bi alloy corroded in lithiated water at 360° C //Corrosion Science. – 2015. – Vol. 100. – P. 169-176.
176. Cox B. et al. Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants //IAEA TECDOC. – 1998. – Vol. 996. – P. 124.
177. Haiyi L. et al. Highly (200)-Preferred Orientation TiN Thin Films Grown by DC Reactive Magnetron Sputtering //American Journal of Physics and Applications. – 2017. – Vol. 5. – №. 3. – P. 41.
178. Upadhyaya G. S. Gupta CK: Chemical metallurgy: Principles and practice," Wiley-VCH", Weinheim, 2003, pp. 811 //Science of Sintering. – 2004. – Vol. 36. – №. 3. – P. 217-217.
179. Sanders D. M., Anders A. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium //Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 133. – P. 78-90.
180. Goldsmith S. et al. Handbook of vacuum arc science and technology //Fundamentals and Applications ed RL Boxman, DM Sanders and PJ Martin (Park Ridge, NJ: Noyes) ch. – 1995. – Vol. 4.

181. Hultman L. et al. Low- energy (~ 100 eV) ion irradiation during growth of TiN deposited by reactive magnetron sputtering: Effects of ion flux on film microstructure //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1991. – Vol. 9. – №. 3. – P. 434-438.
182. Knuyt G. et al. A quantitative model for the evolution from random orientation to a unique texture in PVD thin film growth //Thin Solid Films. – 1995. – Vol. 258. – №. 1-2. – P. 159-169.
183. Knuyt G. et al. A model for texture evolution in a growing film //MRS Online Proceedings Library Archive. – 1995. – Vol. 389.