На правах рукописи

КАШКАРОВ Егор Борисович

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУР ТіN/Ті/Zr–1Nb ВАКУУМНЫМИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДОРОДА

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ).

Научный руководитель:	Никитенков Николай Николаевич доктор физико-математических наук, с.н.с.
Официальные оппоненты:	Борисов Анатолий Михайлович доктор физико-математических наук, профессор Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», профессор кафедры технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов.
	Грабовецкая Галина Петровна доктор физико-математических наук, с.н.с. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физического материаловедения.
Ведущая организация:	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Защита состоится «05» декабря 2018 г. в 9:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: ул. Белинского, 55 и на сайте http://portal.tpu.ru/council/909/worklist

Автореферат разослан «__» октября 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.269.02 доктор физико-математических наук

UCA

М.В. Коровкин

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 модифицирование коррозии И проникновения водорода являются поверхности пучками заряженных частиц и осаждение защитных покрытий. Покрытия нитрида титана (TiN), в свою очередь, обладают низкой водородопроницаемостью являются И перспективными ДЛЯ защиты циркониевых сплавов от коррозии. Кроме того, покрытия TiN обладают высокой износостойкостью, что благоприятно сказывается и на подложку из сплавов циркония. Хотя покрытие TiN является барьерным, оно не может обеспечивать эффективный захват диффундирующего водорода. В то же время, различия коэффициентов термического расширения (КТР) покрытия и приводить к ухудшению подложки могут адгезионных свойств И трещиностойкости покрытия. Для повышения адгезионных свойств покрытия TiN, разрабатываются различные методы, в частности формирование переходных слоев, 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. Таким образом, градиентной поверхности формирование структуры на 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 плазменноиммерсионной 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 комплексном циркониевых сплавов при ионно-плазменном модифицировании, а также изучению механизмов взаимодействия водорода с структурой, данной анализу физико-механических свойств И 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., А. 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 отстутствуют 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 физикомеханические свойства поверхности и коррозионную стойкость сплава. Кроме литературе внимания того, В мало 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.

Выявлены закономерности водорода 2. сорбции И захвата В титансодержащем модифицированном слое, сформированном методом плазменно-иммерсионной ионной имплантации, заключающиеся B расходовании сорбируемого водорода на частичное восстановление диоксида титана TiO_2 в поверхностном наноструктурированном слое, а также в захвате дефектным образованием водорода слоем с 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 °C.

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 конструкционных элементов, изготовленных из циркониевых сплавов.

Методология и методы исследования. Суть методологии состоит в использовании большого набора взамодополняющих 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».

диссертационной работе применялись В следующие методы физико-химических свойств: исследования 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 TiO₂ и ZrO₂; 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 °C и обеспечивает снижение скорости сорбции водорода сплавом Э110 более, чем в 60 раз при газофазном наводороживании при температуре 400 °C 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 постановки решаемых корректностью 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 обработке результатов исследований; коллектива. самостоятельном В 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 Россия, 2012, 2017; фундаментальных наук», Томск, 2014, 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; Международная научная конференция XI процессы эффекты «Радиационно-термические И В неорганических материалах», Томск, Россия, 2015; 12th International Conference Gas Discharge Plasmas and Their Applications, Томск, Россия, 2015; Международная школаконференция "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-Международная научная студенческая конференция MHCK-2016, Я 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 для молодых ученых 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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 коррозионную стойкость на 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 поверхностном слое в зависимости от потенциала смещения и длительности обработки.

На рисунке 1 представлена морфология поверхности циркониевого сплава после ПИИИ и осаждения титана при увеличениях ×2000 (а-в) и ×40000 (г-е). На изображениях видны следы шлифовки и сферические микрочастицы, размером до 4 мкм в диаметре. Осаждение микрочастиц на поверхности обусловлено взрывным (в смысле скорости) нагревом материала до температуры плавления в катодных пятнах при вакуумно-дуговом разряде. Количество и размер осажденных микрочастиц были снижены в несколько раз за счет использования плазменного фильтра жалюзийного типа. Микроструктура поверхности изменяется с увеличением напряжения смещения от более гладкой (рисунок 1а) до шероховатой (рисунок 1в) с формированием характерной ячеистой мелкозернистой структуры (рисунок 1е). Для более детального анализа микроструктуры была использована атомно-силовая микроскопия (АСМ) поверхности образцов.



Рисунок 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).

Результаты анализа изображений фазового контраста (рисунок 2) показали образование агрегатов зерен, сформированных после имплантации и осаждения Ті. Интенсивная ионная бомбардировка поверхности приводит к перераспылению атомов и созданию наноразмерных зерен на поверхности сплава. При этом наблюдаемые светлые и темные области связаны с локальным окислением поверхностного и межзеренного пространства, ввиду неравномерного распределения температуры по площади поверхности при ионной обработке.



Рисунок 2 – Изображение фазового контраста при анализе ACM поверхности сплава Э110 после ПИИИ и осаждения титана при смещении: 500 В (а), 1000 В (б), 1500 В (в).

На рисунке 3 представлены профили распределения элементов в образцах сплава после ПИИИ и осаждения титана. Видно, что после обработки сплава при смещении 500 В и 1000 В, помимо переходной области («зоны перемешивания» титана и циркония), на поверхности формируется тонкая пленка титана. После обработки сплава при потенциале смещения 1500 В модифицированный слой представляет собой, в основном, «зону перемешивания» титана с цирконием. Необходимо отметить, что толщины выделенных слоев могут слегка отличаться от истинного значения ввиду сложностей пересчета коэффициентов распыления системы титан-цирконий.

9

На поверхности образцов после ПИИИ присутствует окисная пленка и загрязнения ввиду отсутствия предварительной органические ионной очистки поверхности. Формирование окисной пленки обусловлено также захватом кислорода из остаточной атмосферы при охлаждении образцов после ПИИИ. Известно, что энергия ионов пропорциональна напряжению смещения, а температура поверхности увеличивается вследствие ионной бомбардировки. Ионы с более высокой энергией оказывают непосредственное влияние на формирование «зоны перемешивания» на границе раздела с мишенью (подложкой). Глубина модифицированного слоя уменьшается с увеличением потенциала смещения, что обусловлено усилением процессов распыления поверхности мишени ионами. В свою градиентное очередь, титан имеет распределение по глубине модифицированного слоя. Таким образом, ПИИИ титана при потенциале 1500 В обеспечивает формирование смещения градиентного титансодержащего слоя в поверхности циркониевого сплава и исключает образование титанового покрытия.



Рисунок 4 – Профили распределения элементов до (а) и после ПИИИ и осаждения титана при потенциале смещения: 500 В (б), 1000 В (в), 1500 В (г). Длительность обработки 15 мин.

Анализ морфологии поверхности сплава Э110 в зависимости от длительности ПИИИ (рисунок 5) показал, что морфология поверхности

существенно не изменяется при ПИИИ в течение 5 и 15 мин, в то время как при 30 мин имплантации на поверхности сплава образуется характерная ячеистая структура и кратеры с размерами от нескольких микрон до исчезающе малых значений. При этом средняя шероховатость поверхности R_a увеличивается до 98 нм в сравнении с шероховатостью исходного подготовленного образца (60 нм).



Рисунок 5 – СЭМ-изображения поверхности образцов сплава Э110 после ПИИИ при потенциале смещения 1500 В в течение: 5 мин (а), 15 мин (б) и 30 мин (в).

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) поверхностно-легированного сплава при напряжении смещения 1500 В и длительности имплантации 15 мин представлены на рисунке 6. Спектр Ti 2*p* был разложен на сумму двух компонент: Ti⁴⁺ (TiO₂) и Ti³⁺ (Ti₂O₃). Основные максимумы спектра линии Ti 2*p* с энергиями связи 459 и 465 эВ соответствуют титану, связанному с кислородом в диоксиде титана TiO₂. Стоит отметить, что концентрация Ti₂O₃ не высока (не превышает несколько процентов).



Рисунок 6 – РФЭС-спектры: a - Zr 3d, 6 - Ti 2p, B - O 1s.

Максимум РФЭС-спектра О 1*s* (около 530,7 эВ) соответствует кислороду, связанному с титаном в соединениях оксидов титана и циркония. Вклад фотоэлектронов кислорода при более высоких (532,5 и 533,2 эВ) энергиях связан с соединениями углерода (загрязнением поверхности). Анализ спектров линии Zr 3*d* показал, что цирконий связан с кислородом в соединении диоксида циркония ZrO₂. Таким образом, было установлено, что на поверхности сплава после ПИИИ формируются оксидные соединения преимущественно TiO₂ и ZrO₂.

Четвертая глава посвящена изучению сорбции и захвата водорода в титансодержащем модифицированном слое, сформированном методом ПИИИ. Выявлены механизмы взаимодействия водорода с поверхностным оксидным слоем. Установлено влияние формирующихся оксидных соединений на поверхности на кинетику сорбции водорода циркониевым сплавом с поверхностным модифицированным слоем. Также проведены исследования коррозионного поведения циркониевого сплава с модифицированной поверхностью при окислении в воздушной атмосфере.



Рисунок 7 – Кинетические кривые поглощения водорода образцами при насыщении из газовой фазы при температуре 400 °С.

Типичные кривые поглощения водорода образцами сплава Э110 до и после ПИИИ титана представлены на рисунке 7. После ионной обработки поверхности интенсивность поглощения водорода снижается по сравнению с исходным сплавом Э110.

Значения скорости сорбции водорода были рассчитаны по кинетическим кривым падения давления водорода в камере на линейных участках и представлены в таблице 1.

Таблица 1. Скорость сорбции водорода сплавом Э110 до и после ПИИИ

Образец	Скорость сорбции Q,×10 ⁻⁴ см ³ $H_2/(c \cdot cm^2)$	Q _{ucx} /Q
Исходный сплав Э110	13,6	-
15 мин 1500 В	0,47	29

Профили распределения Ті и Н в модифицированных образцах сплава после наводороживания представлены на рисунке 8. 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 данными позитронной спектроскопии, представленными на рисунке 9. В модифицированном при 500 В, наблюдается образце, другая форма распределения Н, указывающая на захват водорода в пленке Ti. сформированной на поверхности. Результаты рентгеноструктурного анализа после наводороживания представлены на рисунке 8б. 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, что было также подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии.

Анализ дефектной структуры по глубине образцов, подвергнутых ПИИИ и наводороживанию проводился методом допплеровского уширения

аннигиляционной линии (позитронной спектроскопии). Зависимость S- и Wпараметров от энергии позитронов представлена на рисунке 9. Средняя глубина проникновения позитронов при максимальной энергии (35 кэВ) в Zr составлила 1,75 мкм.



Рисунок 8 – Дифрактограммы (слева) наводороженных образцов исходного сплава Э110 (1) и сплава после ПИИИ (1500 В, 15 мин). Справа представлены профили распределения элементов в образце сплава Э110 после ПИИИ и наводороживания.

Низкие значения S-параметра и более высокие значения W-параметра при энергиях позитронов до 1-2 кэВ, соответствуют аннигиляции позитронов в поверхностной области (поверхностном оксидном слое). С увеличением энергии позитронов S-параметр достигает максимума при энергии 2,5-3 кэВ в образцах сплава, модифицированных методом ПИИИ. 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 дефектов со свободным объемом (вакансии, вакансионные кластеры) внутри модифицированной области. Концентрация вакансионных дефектов снижается с увеличением анализируемой глубины. 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. позитронов на глубине свыше 400 Аннигиляция HM соответствует аннигиляции в объеме сплава. Концентрация дефектов увеличивается с увеличением потенциала смещения, о чем свидетельствует увеличение Sпараметра при неизменном значении W-параметра. 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 связано с образованием титанового покрытия.

Одновременное снижение S-параметра и увеличение W-параметра (в дефектной области) после насыщения водородом свидетельствуют об уменьшении свободного объема в дефектах вакансионного типа. Такое поведение можно объяснить захватом водорода вблизи вакансионных дефектов, что приводит к увеличению электронной плотности в этой области. На основе литературных данных, такое изменение указывает на формирование простых и сложных водород-вакансионных комплексов [1, 2]. Кроме того, отношение S/W после наводороживания выше в образцах, полученных ПИИИ при более высоком потенциале смещения, что свидетельствует о том, что увеличение концентрации вакансионных дефектов приводит к более интенсивному захвату водорода дефектами.



Рисунок 9 – Зависимость S- и W-параметров от энергии позитронов в образцах сплава Э110 после ПИИИ и осаждения титана и наводороживания.

Поверхностный слой (до 15-30 нм) в образцах после ПИИИ титана состоит преимущественно из оксидов TiO₂ и ZrO₂. Взаимодействие водорода с поверхностным оксидным слоем было проанализировано методом РФЭС. Разложение спектров представлено на рисунке 10. Было установлено, что взаимодействие водорода с поверхностным оксидным слоем приводит к частичному восстановлению диоксида титана, в результате чего возрастает доля трехокиси титана Ti_2O_3 и формируется моноокись титана TiO_3 процентное содержание которых составляет 36 % и 8 % соответственно. Восстановление окисного слоя также сопровождается увеличением Sпараметра и снижением W-параметра (рисунок 9), что также свидетельствует об обеднении кислородом оксидных соединений на поверхности модифицированного сплава.

Восстановление диоксида титана может протекать по следующей реакции:



Рисунок 10 – РФЭС спектры поверхности наводороженного образца сплава Э110, подвергнутого ПИИИ при смещении 1500 В (15 мин): а – Zr 3d, б – Ti 2p, в – О 1s.

С учетом реакций, протекающих на поверхности модифицированного слоя, была предложена обобщенная феноменологическая модель процессов взаимодействия водорода с модифицированным титансодержащим слоем (рисунок 11). Было установлено, что газофазное наводороживание при 400 °C циркониевого температуре сплава с модифицированным слоем сопровождается титансодержащим 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 11 – Модель захвата водорода.

В иятой главе представлены результаты по формированию градиентной структуры «модифицированный титансодержащих слойповерхностной покрытие TiN», обладающей водородопроницаемостью низкой И обеспечивающей эффективный захват диффундирующего водорода. Проведен сравнительный анализ защитных свойств от проникновения водорода покрытий TiN, осажденных методами магнетронного распыления

(МР) и вакуумно-дугового осаждения (ВДО). Приведены результаты по повышению стойкости покрытий TiN в условиях термического циклирования. Установлено влияние градиентной поверхностной структуры TiN/Ti/Э110 на механические и трибологические свойства поверхности циркониевого сплава Э110.

Кинетические кривые падения давления водорода в камере при наводороживании образцов приведены рисунке 12. Температура на постоянной 400 наводороживания поддерживалась И составляла °C. длительность наводороживания – 1 час. Видно, что модифицирование поверхности сплава приводит к значительному уменьшению интенсивности сравнении исходным наводороживания В с сплавом. При этом наводороживание сплава Э110 с покрытием TiN протекает медленнее, чем комплексной модификации поверхности, титана. При после ПИИИ включающей ПИИИ титана и осаждение покрытий TiN, как методом MP, так и ВДО, наблюдается наименьшее снижение давления водорода в камере, что указывает на высокую стойкость покрытий при защите от проникновения водорода. Скорость сорбции водорода циркониевым сплавом Э110 уменьшается в ~40 раз после осаждения покрытия TiN. Нанесение покрытия на модифицированную методом ПИИИ поверхность приводит к снижению скорости сорбции водорода в ~60 и ~75 раз в зависимости от метода осаждения. Наименьшая скорость сорбции водорода составила 1,8×10⁻⁵ см³H₂/(см²с) при последовательной ПИИИ титана и осаждении покрытия TiN методом ВДО.



Рисунок 12 – Кинетические кривые поглощения водорода образцами при насыщении из газовой фазы при температуре 400 °C

образцах Анализ распределения элементов В после до И наводороживания представлен на рисунке 13. Профили распределения наглядно демонстрируют сформированные покрытия нитрида титана И имплантированный (интерфейс), переходный слой образованный В результате ПИИИ титана. Ширина интерфейса может отличаться OT сложностей истинного значения. ввиду пересчета коэффициентов распыления сформированных слоев. Содержание азота В интерфейсе уменьшается до значений содержания азота в глубине сплава примерно на половине его ширины. Для обоих покрытий TiN распределение титана и азота по глубине близко к равномерному. Однако концентрация азота в пленках, осажденных методом MP, выше, чем ВДО. Соотношение N/Ti в осажденных покрытиях, измеренное методом энергодисперсионной спектроскопии, составило 0,9 и 0,7 для покрытий MP и ВДО соответственно.



Рисунок 13 – Профили распределения элементов по глубине в образцах сплава Э110 после ПИИИ и осаждения покрытий TiN методом MP и ВДО до (а, б) и после (в, г) наводороживания.

В наводороженных образцах, интенсивность линии водорода снижается в покрытии TiN и увеличивается в имплантированном титаном интерфейсе, что свидетельствует о захвате и накоплении водорода в интерфейсе. При этом необходимо отметить, что в образце сплава после ПИИИ и осаждении ТіN методом MP бо́льшая часть поглощенного водорода (140 ppm) находится в покрытии и интерфейсе. Небольшое количество водорода проникает через модифицированный слой в образце сплава с покрытием TiN, осажденным методом ВДО, ввиду большей концентрации поглощенного водорода (238 ppm). Ланные результаты хорошо коррелируют ланными с 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.

Анализ адгезионной прочности покрытий TiN (рисунок 14) показал, что покрытия, осажденные методом ВДО, обладают лучшей адгезией (3,2 H) в сравнении с покрытием, осажденным методом MP, критическая нагрузка для которого составляет 2 H. Механизм деформации и разрушения покрытий до наводороживания также различен: в покрытиях ВДО на начальной стадии появляются поперечные трещины, в то время как в покрытиях MP трещин не наблюдается.



Рисунок 14 – Оптические изображения адгезионных трэков покрытий TiN, осажденных методами MP и ВДО, на подложки из сплава Э110 до и после наводороживания. На изображениях указана нагрузка, приложенная к индентору.

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.

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 составляло 6×10⁻³ Па. Скорость нагрева и охлаждения составляла 200 и ~2000 °С/мин соответственно.



Рисунок 15 – СЭМ изображения поверхности образцов с покрытием TiN (a, б) и с покрытием TiN, осажденным на модифицированную поверхность (в, г) после термоциклирования до 800 °C.

На рисунке 15 показана морфология поверхности образцов до и после трех циклов нагрева до температуры 800 °С и охлаждения. После термоциклирования на поверхности осажденного покрытия TiN без промежуточного наблюдаются слоя отслаивания трещины, И образовавшиеся, вероятно, ввиду различия коэффициентов термического (9,35×10⁻⁶ К⁻¹) и циркония (5,7×10⁻⁶ К⁻¹). (KTP) TiN расширения Формирование градиентной структуры покрытие TiN на модифицированной поверхности, в свою очередь, приводит к повышению стойкости покрытий TiN, что вероятно обусловлено выравниванием КТР.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

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 Э110 формированию В приводит К на поверхности сплава модифицированного слоя с мелкозернистой структурой (50-100 нм) и глубине; градиентным распределением титана и циркония по 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 30 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 °C 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-ZrO₂, а оксидный слой преимущественно состоит из моноклинной фазы диоксида циркония m-ZrO₂. 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 °C.

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 цитируемой литературы:

1. Laptev R.S. Gas-phase hydrogenation influence on defect behavior in titanium-based hydrogen-storage material / Kudiiarov V.N., Bordulev Y.S., Mikhaylov A.A., Lider A.M. // Progress in Natural Science: Materials International. $-2017. - Vol. 27. - N_{\rm P} 1. - P. 105-111.$

2. Лидер, А. М. Позитронная спектроскопия для контроля микроструктурных изменений в системах «металл-водород»: дис. ... д-ра тех. наук: 05.11.13 / Лидер Андрей Маркович. – Томск, 2017. – 253 с.

Список публикаций по теме диссертации:

1. Кашкаров Е.Б. Влияние плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана на структуру, морфологию и состав приповерхностного слоя сплава Zr-1Nb / Сутыгина А.Н., Никитенков Н.Н., Сыртанов М.С., Volesky L., Louda P., Прямушко Т.С., Сыпченко В.С., Хашхаш А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 4. – С. 74-80.

2. Кашкаров Е.Б. Влияние потенциала смещения на структуру и распределение элементов в покрытиях нитрида титана, полученных методом катодно-дугового осаждения / Никитенков Н.Н., Сыртанов М.С., Сутыгина А.Н., Гвоздяков Д.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – № 6. – С. 81-85.

3. Кашкаров Е.Б. Создание промежуточного слоя титана вакуумнодуговым методом для повышения стойкости покрытий ТiN в условиях термоциклирования / Никитенков Н.Н., Сыртанов М.С., Тюрин Ю.И., Ле Чжан // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – №. 12. – С. 74-77.

4. Кашкаров Е.Б. Ионно-иммерсионная имплантация алюминия в титан ВТ1-0 / Никитенков Н.Н., Сутыгина А.Н., Шулепов И.А. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – №. 2. – С. 136-138.

5. Kashkarov E.B. Investigation of hydrogenation parameters influence on hydrogen sorption rate by Zr–1%Nb alloy with nickel layer / Kudiiarov V.N., Syrtanov M.S., Babikhina M.N., Vlasov V.A. // Известия Вузов. Физика. – Т. 58. – N_{2} 9/3. – С. 20-23.

6. Кашкаров Е.Б. Водородопроницаемость покрытий нитрида титана, сформированных ионно-плазменными методами на циркониевых сплавах / Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И., Никифорова Н.И. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. –Т. 57. – № 11 (2). – С. 134-139.

7. **Kashkarov E.B.** Hydrogenation behavior of Ti-implanted Zr-1Nb alloy with TiN films deposited using filtered vacuum arc and magnetron sputtering / Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., Bezmaternykh A.O., Kudiiarov V.N., Syrtanov M.S., Pryamushko T.S. // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 432. – P. 207-213.

8. **Kashkarov E.B.** Effect of titanium ion implantation and deposition on hydrogenation behavior of Zr-1Nb alloy / Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., Syrtanov M.S., Vilkhivskaya O.V., Pryamushko T.S., Kudiiarov V.N., Volesky L. // Surface and Coatings Technology. – 2016. – Vol. 308. – P. 2-9.

9. Kashkarov E.B. High-intensity low energy titanium ion implantation into zirconium alloy / Ryabchikov A.I., Pushilina N.S., Syrtanov M.S., Shevelev A.E.,

Korneva O.S., Sutygina A.N., Lider A.M. // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 439. – P. 106-112.

10. **Kashkarov E.** Microstructure, defect structure and hydrogen trapping in zirconium alloy Zr-1Nb treated by plasma immersion Ti ion implantation and deposition / Nikitenkov N., Sutygina A., Laptev R., Bordulev Y., Obrosov A., Liedke M.O., Wagner A., Zak A., Wei β S. // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 732. – P. 80-87.

11. **Kashkarov E.B.** Hydrogen absorption by Ti-implanted Zr-1Nb alloy / Nikitenkov N.N., Sutygina A.N., Obrosov A., Manakhov A., Polčák J., Weiß S. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 43. – № 4. – P. 2484-2491.

12. **Kashkarov E.B.** Influence of plasma immersion titanium implantation on hydrogenation and mechanical properties of Zr-2.5Nb / Nikitenkov N.N., Syrtanov M.S., Sutygina A.N., Shulepov I.A., Lider A.M. // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 370. – P. 142-148.

13. **Kashkarov E.B.** Oxidation behavior of Zr-1Nb corroded in air at 400 °C after plasma immersion titanium implantation / Obrosov A., Sutygina A.N., Manakhov A., Bolz S., Weiß S. // Metals. -2018. -Vol. 8. $-N_{2} 1$. -Art. no. 27.

14. **Kashkarov E.** Influence of surface state on hydrogen sorption by zirconium alloy Zr1Nb / Kudiiarov V., Babikhina M., Pushilina N., Syrtanov M. // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772. – Art. no. 030019.

15. **Kashkarov E.B.** Thermal stability and hydrogenation behavior of Zr-1Nb alloy with TiNx and Ti/TiNx coatings / Vilkhivskaya O.V., Zakharchenko S.A. // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol 741. – Art. no. 012192.

16. **Kashkarov E.B.** The investigation of hydrogenation influence on structure changes of zirconium with nickel layer / Kudiiarov V.N., Bordulev Yu.S., Laptev R.S., Pushilina N.S., Syrtanov M.S. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 135. – Art. no. 012022.

17. **Kashkarov E.B.** Hydrogen absorption by Zr-1Nb alloy with TiNx film deposited by filtered cathodic vacuum arc / Nikitenkov N.N., Syrtanov M.S., Babihina M.N. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110. – Art. no. 012046.

18. **Kashkarov E.B.** Hydrogenation of Zr-2.5Nb alloy after plasmaimmersion titanium implantation / Sutygina A.N., Nikitenkov N.N., Tyurin Y.I., Syrtanov M.S. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 110. – Art. no. 012047.

19. **Kashkarov E.B.** Application of Synchrotron Radiation for in Situ XRD Investigation of Zirconium Hydrides Formation at Gas-phase Hydrogenation / Syrtanov M.S., Kudiiarov V.N., Shmak A.N., Vinokurov Z.S., Babikhina M.N., Zolotarev K.V. // Physics Procedia. – 2010. – Vol. 84. – P. 342-348.

20. Kashkarov E.B. The formation of stable hydrogen impermeable TiNbased coatings on zirconium alloy Zr1%Nb / Nikitenkov N.N., Tyurin Y.I., Syrtanov M.S., Le Z. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. -2015. - Vol. 81. - N^o 1. - Art. no. 012017.