

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

На правах рукописи

**Чжан Ле**

**Формирование и исследование тонкоплёночной системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$   
при модифицировании поверхности сплава  $Zr-1\%Nb$  плазмой вакуумного  
дугового разряда**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук, с.н.с.  
Никитенков Николай Николаевич

ТОМСК – 2020

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЗАЩИТА ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ.....	15
1.1 Взаимодействие водорода с металлами.....	15
1.1.1 Диаграмма состояний Zr-H .....	17
1.1.2 Диаграмма состояний сплавов системы Zr-Nb .....	20
1.1.3 Сорбция водорода сплавами Zr-Nb .....	22
1.1.4 Коррозия и деградация свойств .....	23
1.1.5 Факторы, влияющие на концентрацию водорода.....	27
1.1.6 Взаимодействие водорода с титаном .....	30
1.2 Методы защиты от экстремальных условий эксплуатации.....	31
1.2.1 Разработка новых сплавов.....	31
1.2.2 Способы защиты конструкционных материалов.....	34
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Объект исследования .....	37
2.2 Состав и характеристики установки «Радуга-спектр»: формирование покрытия ионно-плазменными методами .....	37
2.3 Автоматизированный комплекс «Gas Reaction Controller»: насыщение образцов из водородной атмосферы .....	41
2.4 Атомно-силовой микроскоп (АСМ), совмещенный с Рамановским спектрометром (установка «Centaur U HR»).....	43
2.5 Сканирующая электронная микроскопия.....	43
2.6 Измерение концентрации водорода .....	44
2.7 Оптическая спектрометрия высокочастотного тлеющего разряда.....	44
2.8 Рентгеноструктурный анализ.....	45
2.9 Прибор для измерения адгезионной прочности покрытий Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000.....	46
2.10 Вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС) .....	47

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПИИИ $Ti_n^+$ НА СВОЙСТВА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВА Zr-1%Nb .....	51
3.1 Подготовка образцов и методы исследования .....	52
3.2 Результаты исследования структуры приповерхностного слоя и морфологии поверхности после ПИИИ $Ti_n^+$ в Zr-1%Nb .....	53
3.2.1 Фазовый состав приповерхностного слоя .....	53
3.2.2 Элементный состав приповерхностного слоя после ПИИИ титана и насыщения водородом .....	55
3.2.3 Морфология поверхности после ПИИИ .....	60
3.2.4 Сорбция водорода .....	69
Выводы по главе 3 .....	71
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ .....	73
4.1 Фазовый состав приповерхностного слоя по результатам РФА .....	73
4.2 Элементный и химический состав приповерхностного слоя системы $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ .....	75
4.2.1 Послойные распределения элементов по данным оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда .....	75
4.2.2 Послойные концентрации элементов по данным Ожэ-электронной спектроскопии .....	77
4.3 Морфология поверхности покрытия $TiN$ .....	79
4.4 Сорбция водорода системой .....	82
4.5 Распределение водорода в насыщенных образцах системы $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ по данным метода термостимулированного газовыделения (ТСГВ) .....	83
4.6 Эмпирическая модель системы $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ .....	86
Выводы по главе 4 .....	87
ГЛАВА 5. СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ В НОРМАЛЬНЫХ И АРКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ .....	89
5.1 Моделирование условий Арктики в материковой лаборатории (отделения экспериментальной физики ТПУ) .....	89

5.1.1 Моделирование насыщения образцов водородом в условиях замерзающего Арктического моря .....	90
5.1.2 Моделирование Арктических условий для испытания адгезии покрытий при вмораживании в Арктический лед .....	91
5.2 Поглощение водорода титаном в нормальных и близких к Арктическим условиях .....	93
5.3 Исследование адгезии покрытий TiN в системе TiN <sub>x</sub> /Ti/Zr-1%Nb при их эксплуатации в условиях Арктики .....	96
5.3.1 Адгезия покрытий TiN до и после насыщения системы TiN <sub>x</sub> /Ti/Zr-1%Nb водородом и вмораживания в морской лед .....	96
5.3.2 Термостимулированное газовыделение из системы TiN <sub>x</sub> /Ti/Zr-1%Nb до и после насыщения водородом и вмораживания в морской лед.....	99
Выводы по главе 5 .....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	105
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	109

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** В настоящей работе представлены результаты исследований тонкоплёночной системы  $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$  (покрытие из нитрида титана на сплаве циркония с подслоем титана между покрытием и сплавом).

Циркониевый сплав Zr-1%Nb (Э110) в настоящее время является важным функциональным и конструкционным материалом для многих отраслей науки и техники по причине его прочностных свойств, хорошей пластичности, уникальной биосовместимости и других свойств. Особенно широко циркониевые сплавы (GradeR60700, GradeR60702, GradeR60704, и другие [1]), по химическому составу близкие к Э110, используются в химической промышленности (в конструкциях химических реакторов, в виде бесшовных и сварных труб и фитингов, в насосах и трубозапорной арматуре; используются поковки, отливки, листы, плиты и так далее, работающие в условиях воздействия агрессивных сред).

Малое сечение поглощения тепловых нейтронов и хорошие механические свойства привели циркониевые сплавы в атомную промышленность. Они используются при производстве оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), дистанцирующихся решеток, радиационных каналов и других функциональных элементов.

Благодаря биосовместимости и отсутствию аллергических реакций, циркониевые сплавы используются в медицине для изготовления имплантатов без повторной хирургической операции по их извлечению. Сравнительно невысокая плотность сплава позволяет изготавливать имплантаты облегченной конструкции, хорошая пластичность обеспечивает более точную подгонку по контуру кости путем сгибания имплантата.

Сверхпроводящий сплав 75 % Nb-25 % Zr (сверхпроводимость при 4,2 К) выдерживает нагрузку до 100 000 А/см<sup>2</sup> [2].

Наиболее широк ассортимент сплавов циркония, используемых в химической промышленности в условиях воздействия агрессивных сред, например: насосы и

трубозапорная арматура, поковки, трубы бесшовные, сварные трубы, отливки и так далее.

Покрытие, состоящее из нитрида титана (TiN), со своей стороны, имеет низкую водородную проницаемость и является перспективным для того, чтобы защитить конструкционные и функциональные материалы от коррозии [2]. Кроме того, поскольку покрытие TiN обладает высокой износостойкостью, это положительно влияет на подложки [4].

Различие в коэффициентах термического расширения (КТР) подложки и покрытия может обуславливать ухудшение стойкости к образованию трещин и ухудшению адгезии покрытия. Для улучшения адгезии покрытия TiN применяются разнообразные методики, например, формирование переходных слоев [4, 5]. Формирование переходного слоя, например из титана, может создать условия для самозалечивания покрытия TiN при механическом повреждении или появлении трещин на поверхности сплава [6].

В представляемой работе для формирования защитных структур на поверхности сплава предполагается последовательное, непрерывное, в одном эксперименте применение двух методов: плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) титана и осаждение TiN из титановой плазмы вакуумно-дугового разряда (ВДР).

Обозначенные материалы и методы уже нашли практическое применение, тем не менее, на данный момент остаются слабо изученными (или не изученными вовсе) физические механизмы, которые приводят в ряде случаев к хорошим результатам на практике (снижение уровня наводороживания, улучшение физических и механических свойств и другое). Очевидно, что количество таких результатов существенно увеличится, если будут изучены физические механизмы формирования этих покрытий и механизмы взаимодействия водорода с разрабатываемыми покрытиями и с модифицированной поверхностью сплава из циркония, что даст возможность прогнозировать их защитные и эксплуатационные свойства.

Таким образом, представленная диссертационная работа направлена на исследование механизмов формирования тонкоплёночных систем  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  при комплексном ионно-плазменном модифицировании, на изучение механизмов взаимодействия водорода с данной системой и анализ физических и механических свойств и водородной проницаемости приповерхностных слоев, которые формируются при ПИИИ титана и осаждении нитрида титана в условиях одного эксперимента (то есть как два этапа одной технологии). Данная система выбрана как модельная для изучения физики процессов, поскольку у коллектива лаборатории, в которой выполнялась работа, уже есть многолетний опыт ее изучения (в том числе защищенные диссертации).

**Степень разработанности темы исследований.** На сегодняшний день в научной периодике можно найти большое количество работ по исследованию взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами (и другими конструкционными и функциональными материалами), и разрабатывается много способов их защиты от коррозии и водородного охрупчивания. В опубликованных работах изучен процесс гидрирования циркониевых сплавов в зависимости от методов и параметров насыщения водородом, а также изучено влияние различных легирующих элементов на коррозию и водородное охрупчивание. Однако существует мало исследований растворимости, диффузии и проницаемости водорода в металлах и сплавах, и тем более в тонкоплёночных системах, аналогичных исследуемой в настоящей работе. То же относится и к процессу формирования покрытия  $TiN$  на сплаве Э110 использованным в настоящей диссертации методом, в основе которого – плазма ВДР. На настоящий момент не исследован массовый состав плазмы ВДР, поэтому все интерпретации экспериментальных результатов, касающихся физических механизмов формирования покрытий, являются рабочими гипотезами.

Таким образом, **целью настоящей работы являлось:** изучение закономерностей формирования тонкоплёночной системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ , полученной методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации  $Ti_n^+$  и осаждения  $TiN$  из плазмы вакуумного дугового разряда титана, и

закономерностей влияния окружающей среды на эксплуатационные свойства этой системы.

**Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:**

1. Определить влияние технологических факторов нанесения составного покрытия методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана и вакуумно-дугового осаждения TiN на кристаллический, фазовый и элементный состав, морфологию поверхности и сорбционные свойства водорода полученных покрытий.
2. Исследовать закономерности формирования кратеров на поверхности сплава Zr-1%Nb при плазменно-иммерсионной имплантации титана из плазмы вакуумного дугового разряда, дать их физическую интерпретацию.
3. Установить влияние агрессивных факторов окружающей среды (пониженных температур и солёности) на адгезионные свойства полученных тонкоплёночных покрытий. Для этого:
  - а) разработать процедуру моделирования воздействия указанных факторов в лабораторных условиях;
  - б) в качестве образца окружающей среды использовать условия, максимально приближенные к условиям арктического побережья и буровых платформ, работающих в арктическом море;
  - в) провести эксперименты по насыщению водородом материалов покрытий при электролизе соленой воды при температуре 0 – –4 °С и солёности 32 ‰ (условия замерзающего моря);
  - г) испытать адгезионные свойства насыщенной и не насыщенной водородом системы TiN<sub>x</sub>/Ti/Zr-1%Nb при температуре –20 °С и той же солёности (условия обледенения).
4. Разработать послойную схему системы TiN<sub>x</sub>/Ti/Zr-1%Nb, наглядно объясняющую процессы и результат ее насыщения водородом до высоких концентраций.

**Научная новизна** диссертационной работы:



1. Выявлены режимы плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана (ток в разряде  $I = 70$  А; давление  $P = 1,5 \cdot 10^{-2}$  Па; состав атмосферы – процентная концентрация  $Ar = 100$  %, смещение на образце  $U = 1000$  В; время имплантации  $t = 15$  мин) и нанесения покрытия  $TiN$  (ток в разряде  $I = 70$  А; давление  $P = 3 \cdot 10^{-2}$  Па; смещение  $U = 200$  В; процентная концентрация  $Ar = 20$  %; процентная концентрация  $N_2 = 80$  %;  $t = 30$  мин), при которых скорость сорбции водорода системой  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  уменьшается от  $120 \times 10^{-4}$  до  $1,16 \times 10^{-4}$   $cm^3 H^2 / (c \cdot cm^2)$  (более, чем на 2 порядка).
2. Установлено, что при насыщении водородом методом Сивертса материалов с модифицирующим покрытием (концентрация водорода в образце – 110 ppm, режим насыщения:  $P = 2$  атм,  $T = 600$  °С,  $t = 60$  мин) в переходном слое системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  «пленка  $TiN$  – подслоя  $Ti$  – подложка  $Zr-1\%Nb$ » образуется блокирующий слой гидридов титана и циркония, препятствующий проникновению водорода в подложку.
3. Разработана процедура и установка для моделирования воздействия агрессивных факторов (пониженных температур и солёности) окружающей среды. Проведены эксперименты по насыщению водородом материалов покрытия  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  и испытания адгезии покрытий в указанных ниже (пп. 4, 5) условиях.
4. Обнаружено, что электролитическое насыщение титана (основной элемент покрытий в системе  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ ) на основе электролита – раствора морской соли в дистиллированной воде 32 ‰ (промилле) – при пониженной температуре ( $0 - -4$  °С) (условия, близкие к условиям замерзающего моря) приводит к такой модификации приповерхностного слоя, когда весь поглощаемый водород оказывается связанным в химических соединениях (в спектрах термовыделения не наблюдается свободный водород).
5. Выявлено, что адгезия покрытия в системе  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ , полученного методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации и вакуумного дугового осаждения на сплаве  $Zr-1\%Nb$ , выдержанного 24 часа при температуре  $-20$  °С и солёности окружающей среды 32 ‰ (условия, близкие

к условиям обледенения оборудования морских буровых платформ), возрастает (критическая нагрузка увеличивается от 1.7 Н до 8.7 Н), если система предварительно не насыщалась водородом.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Результаты, представленные в работе, вносят вклад в развитие физики поверхности и тонких пленок и имеют фундаментальный характер для разработки новых тонкопленочных покрытий. Результаты будут полезны разработчикам защитных покрытий для конструкционных и функциональных материалов, эксплуатируемых в условиях воздействия агрессивных сред.

**Методология и методы исследования.** Использовалась методология, заключающаяся в применении большого количества взаимодополняющих экспериментальных методов исследования и статистической обработке результатов. На основе полученных экспериментальных результатов предложены новые представления о некоторых физических процессах. В качестве объекта исследования выступает технология создания тонкопленочной системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ . Создание системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  осуществлено методом ПИИИ титана (формирование подслоя) и нанесения слоя покрытия нитрида титана методом вакуумно-дугового осаждения из плазмы вакуумно-дугового разряда. Всё это осуществлялось непрерывно в одном эксперименте с использованием установки «Радуга-спектр» отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий НИ ТПУ.

В данной работе использовались следующие методы исследования физико-химических свойств: сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия плазмы тлеющего разряда, масс-спектрометрия вторичных ионов, а также исследование адгезии покрытия  $TiN$  и механических свойств (твердость, Модуль Юнга, стойкость к истиранию).

Газофазное наводороживание проводилось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller (метод Сивертса) и электролитическим

способом. Концентрацию водорода в образцах измеряли анализатором водорода RHEN602.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности формирования кратеров на поверхности сплава Zr-1%Nb в зависимости от времени облучения и величины смещения на образце при плазменно-иммерсионной имплантации титана из плазмы вакуумного дугового разряда и их физическая интерпретация.
2. Результаты исследования послойного распределения водорода в системе  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  при её насыщении водородом до высоких концентраций.
3. Результаты испытания адгезии покрытий  $TiN_x$  системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  в условиях пониженных температур и солёности окружающей среды, имитирующих (моделирующих) агрессивные условия Арктики.

**Достоверность** результатов, полученных в работе, обеспечивается правильностью постановки решаемых задач и их физической и практической обоснованностью, использованием комплекса современных методов исследования, большим количеством экспериментальных данных и их статистической обработкой, сопоставлением закономерностей с результатами, полученными другими исследователями.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на ведущих международных и российских конференциях: XIV и XV Международные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2017 и 2020; 3rd International Conference on Materials Science and Nanotechnology (ICMSNT 2018), Чэнду, Китай, 2018; 6th International Congress "Energy Fluxes and Radiation Effects" (EFRE-2018), Томск, Россия, 2018; XLIX Международная Тулиновская Конференция по Физике Взаимодействия Заряженных Частиц с Кристаллами, Москва, Россия, 2017, 2019; XXIV и XXV Международные конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью «ВИП-2019», Москва, Россия, 2017 и 2019.

**Публикации.** По результатам исследования опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах: 4 статьи в журналах из перечня ВАК (рецензируемых в SCOPUS), 2 статьи в журналах из базы данных SCOPUS и Web of Science.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем диссертации составляет 123 страницы, включая 39 рисунков, 18 таблиц, 137 библиографических источников.

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

**В первой главе** рассматриваются основные вопросы, связанные с коррозией и водородным охрупчиванием циркониевых сплавов. Охарактеризованы механизм взаимодействия водорода с цирконием и роль водорода в коррозии циркониевых сплавов. Рассмотрены методы обработки поверхности циркониевых сплавов, в том числе ионно-плазменное осаждение покрытий и пучково-плазменные методы модификации поверхности. Анализируются основные результаты, полученные исследователями в области разработки покрытий для защиты сплавов циркония от коррозии и проникновения водорода. Литературный анализ показывает, что вакуумная ионно-плазменная технология и покрытия, предлагаемые в этой работе, должны защищать циркониевые сплавы, а комплексный метод, основанный на формировании имплантированного подслоя, является новым.

**Во второй главе** описываются экспериментальное оборудование для ПИИИ и ВДО (устройство установки «Радуга-спектр» отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета), методы и режимы осаждения покрытий и ионной имплантации, а также использованные в работе экспериментальные методы исследования.

**В третьей главе** представлены результаты исследований влияния ПИИИ из плазмы дугового разряда и осаждения титана на структуру, состав и морфологию приповерхностного слоя сплава циркония Э110. Описаны основные

обнаруженные изменения морфологии поверхностей и распределения элементов приповерхностного слоя. Комплекс полученных результатов и известные теории позволили предложить новые представления о формировании кратеров на поверхности циркония при ПИИИ  $Ti_n^+$  при потенциале смещения на подложке выше  $-1500$  В как результата развития тепловых пиков в области воздействия на поверхность кластеров  $Ti_n^+$  ( $n \sim 10-100$ ). С позиций представлений о плазме дугового разряда как преимущественно кластерной плазме объяснены все основные закономерности структурных и элементных распределений в приповерхностном слое системы  $TiN_x / Ti/Zr-1\%Nb$ .

**Четвертая глава** посвящена изучению полученной тонкоплёночной системы и сорбции водорода в слоях системы, процессу формирования которой посвящены главы 1–3. Выявлены результаты взаимодействия водорода с наноструктурированными слоями титана и  $TiN_x$ . Установлено послойное распределение фаз и элементов в системе  $TiN_x / Ti/Zr-1\%Nb$ . На основе данных о распределении по глубине модифицированного слоя водорода, элементного и химического состава и дефектов предложена феноменологическая (эмпирическая) модель механизмов взаимодействия водорода с модифицированным слоем.

**В пятой главе** изложены результаты исследований воздействия экстремальных условий Арктики на адгезию покрытий  $TiN$  и причины обнаруженного улучшения адгезии при вмораживании системы  $TiN_x / Ti/Zr-1\%Nb$  в лед морской воды. Описаны созданные в процессе выполнения работы схемы моделирования Арктических условий в материковой лаборатории. Описаны эксперименты и их результаты, подтверждающие возможность формирования слоя гидридов титана и циркония в переходной области «покрытие–подложка».

### **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.

За помощь в проведении измерений на атомном силовом микроскопе «MFP 3D, Asylum Research, CA» и на времяпролетном вторично-ионном масс-спектрометре ToF-SIMS-5 GmbH, Münster (Germany) автор благодарна доктору Илле Гебешубер (Ile Gebeshuber) и всему коллективу лаборатории, с которым она работает в Венском технологическом университете.

# ГЛАВА 1. ЗАЩИТА ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ ВОДОРОДНОГО ОХРУПЧИВАНИЯ

## 1.1 Взаимодействие водорода с металлами

Взаимодействие атомов водорода с металлами характеризуется рядом отличительных признаков. Они проявляют себя при исследовании систем металл-водород. Повышенная способность реагировать и высокая подвижность водорода в различных металлах, а также способность создавать сложные комплексы с вакансиями, собственными междоузельными и примесными атомами являются специфическими особенностями при исследовании данных систем. Состав примесных атомов, водорода и дефектов, воздействие на который оказывается механически, с помощью радиации, термически или электромагнитно, характеризуется рядом особенностей [7, 8].

Агрегатное состояние водорода в металлах может быть в виде твердого раствора или гидридов. Помимо этого, водород захватывается дефектами или же может присутствовать в металле в виде гидроксида  $Me(OH)_n$ , чему способствует вода, которая адсорбируется поверхностью из атмосферы. При обычном состоянии окружающей среды поверхность металла покрывается адсорбируемым полимолекулярным слоем воды. Вандерваальсовские силы имеют большое влияние на сцепление воды в различных микротрещинах. По-видимому, поэтому концентрация водорода в образцах с гладкими поверхностями меньше, чем в образцах с развитыми поверхностями, на три порядка. А соединений  $Me(OH)_n$  при этом почти совсем не образуется [9].

Диссоциация молекул водорода при проникновении в металл происходит на поверхности, и атомы водорода в цирконии диффундируют в объем в виде протонов. Катод притягивает атомы водорода, даже имея очень слабое электрическое поле [7]. Диффузия, за счет размера протонов намного меньшего, чем размер атомов, протекает очень быстро.

В зависимости от расстояния до поверхности в объеме металла ионизация водорода имеет разный характер. Протон – положительно заряженный ион, происходит в результате ионизации атома водорода, умеет проникнуть в решетку металла, не изменив ее структурного строения, сохранив ее тип и металлические свойства. В другом случае, отрицательный заряженный ион Н<sup>-</sup> также является результатом ионизации атома водорода. Впоследствии образования ионной связи, которая значительно отличается от кристаллической решетки металла, это приводит к потере металлических свойств.

Например, при эксплуатации ядерных реакторов протекание процессов наводороживания циркониевого сплава Э110 (оболочка ТВЭЛов) радиационное облучение и окисление проходят под высоким давлением. Благодаря радиолизу теплоносителя выделяется проникающий водород. Он может также находиться в растворенном виде в носителе тепла и иметься в топливных таблетках [10]. При взаимодействии паров воды и циркония также выделяется водород:



Температура 861 °С является самой низкой температурой протекания данной реакции. Если температура достигает 1100–1200 °С, то реакция характеризуется стремительным развитием. Примером может быть авария на станции Фукусима-1, в результате которой температура достигла 1200 °С и теплоноситель потерял свои свойства. При повышении температуры возросло содержание водорода в активной зоне, взорвался водород на энергоблоках [11].

Причиной деградации физико-механических свойств оболочек ТВЭЛов легководных ядерных реакторов является охрупчивание циркониевых сплавов. Охрупчивание циркониевых сплавов вызвано окислением и последующим поглощением водорода. Понижение скорости коррозии и попадание водорода в циркониевые сплавы объясняется оксидной пленкой, которая формируется на поверхности оболочек ТВЭЛов. Однако разрушение пленки может произойти в результате различных механических повреждений, которые вызывают воздействия частиц в теплоносителе, и продуктов коррозии, при воздействии высоких температур и т. д. В процессе изготовления конструктивных изделий



происходит преждевременное разрушение оксидной пленки в результате накопления водорода. Примеси Mg, Al, Ca, F и Nb также оказывают негативный эффект на высокотемпературное разрушение оксидных пленок [12, 13].

### 1.1.1 Диаграмма состояний Zr-H

Современный этап развития науки характеризуется наличием фазовых диаграмм практически всех известных систем металл-водород. В качестве примера на рисунке 1.1 приведена диаграмма фазовых состояний Zr-H. Для данной диаграммы характерно наличие четырех равновесных фаз:

- твердый раствор H, находящийся в гексагональной плотноупакованной решетке  $\alpha$ -Zr;
- твердый раствор H, находящийся в объемно-центрированной кубической высокотемпературной фазе  $\beta$ -Zr;
- неравновесный дигидрид  $\delta$ -ZrH<sub>2-y</sub>, имеющий ГЦК (гранцентрированную кубическую) решетку;
- равновесный дигидрид  $\epsilon$ -ZrH<sub>2-x</sub>, имеющий ГЦТ (гранцентрированную тетрагональную) решетку.

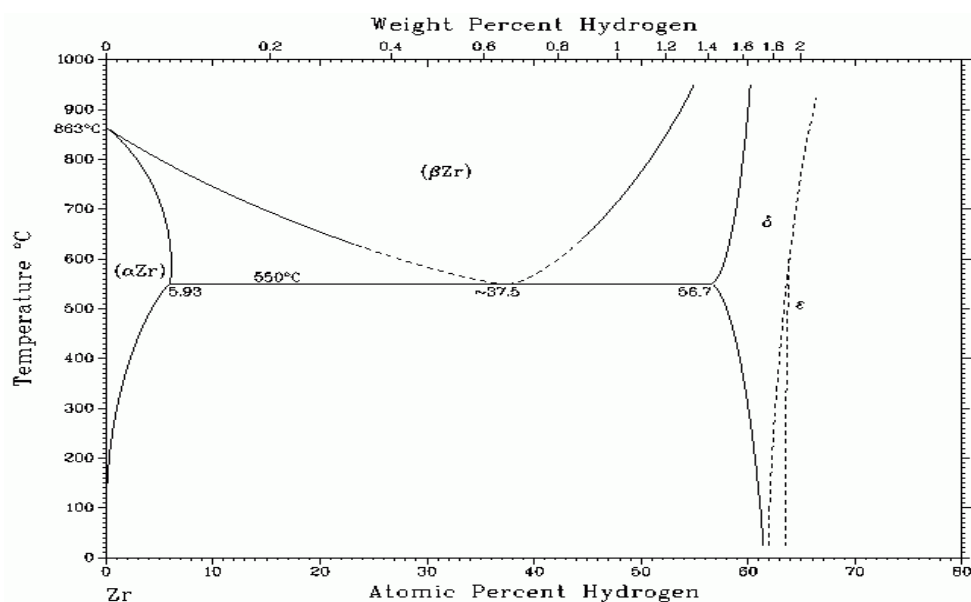


Рисунок 1.1 – Диаграмма фазовых состояний в системе цирконий-водород [14]

В работе [14] отмечается, что область гомогенности  $\epsilon$ -фазы наблюдается до равновесного состава. Данная фаза возникает из  $\delta$ -фазы в процессе мартенситного преобразования  $\delta$ -гидрида. Фаза  $\beta$ -Zr, имеющая довольно высокую температуру, находится в состоянии равновесия с фазой  $\alpha$ -Zr(H), а также с фазой  $\delta$ -ZrH<sub>2-y</sub> в точке, которая имеет следующие координаты:  $T = 547 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $x = 0,5$ . При конкретных условиях может произойти образование метастабильной гамма-фазы ( $\gamma$ -фаза), которая имеет ГЦТ-решетку с отношением параметров решетки  $c/a > 1$ . Когда температура становится выше  $255 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\gamma$ -фаза осуществляет переход в фазу  $\alpha+\delta$  [14].

Все элементы, которые могут быть использованы для проведения процедуры легирования, условно можно разбить на  $\alpha$ -стабилизаторы и  $\beta$ -стабилизаторы, отличающиеся друг от друга характером воздействия на происходящие в Zr полиморфные превращения. Водород является сильным  $\beta$ -стабилизатором, температура перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  в случае, если Zr не подвергался процедуре легирования, снижается с  $863$  до  $547 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этом наблюдается увеличение концентрации атомов водорода примерно на  $6 \%$ .

Когда температура незначительно ниже температуры перехода  $\alpha \rightarrow \beta$ , то в результате насыщения Zr водородом наблюдается так называемое концентрационное превращение, состоящее в переходе с однофазной  $\alpha$ -области в двухфазную ( $\alpha+\beta$ ) область с дальнейшим переходом в однофазную  $\beta$ -область и одновременным ростом концентрации H [15].

Температурная растворимость H в  $\alpha$ -фазе Zr при температуре, соответствующей эвтектоидному превращению, достаточно мала (порядка  $600 \text{ ppm}$ ). Температурная растворимость прямо пропорционально зависит от температуры: с уменьшением последней падает и растворимость (при  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  она равна  $1 \text{ ppm}$ ). Если цирконий находится в  $\beta$ -фазе, то температурная растворимость достаточно высока (порядка  $50 \text{ ат. \%}$  атомов H) [16].

Водород, находящийся в металлах, может иметь любое агрегатное состояние [17]. Твердые растворы H в Zr принадлежат к так называемым фазам внедрения, т. е. к тем растворам, где атомы H располагаются между узлами

кристаллической решетки циркония [18]. Обычно для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы циркония такие растворы обозначают, соответственно, как  $[H]_{\alpha}$  и  $[H]_{\beta}$  [19].

В металлах, имеющих ГПУ-, ОЦК- или ГЦК-решетки, чаще всего наблюдаются междоузлия октаэдрического и тетраэдрического видов. ГПУ- и ГЦК-решетки на один атом решетки имеют одну октаэдрическую пустоту и две тетраэдрические, а ОЦК-решетка (объемно-центрированная кубическая решетка) имеет три октаэдрические и шесть тетраэдрических пустот [20, 21]. В мировой литературе имеется ряд мнений о том, какое расположение в металле занимают атомы H. Наиболее простой критерий – геометрический, который характеризуется зависимостью координационного окружения от величины отношения радиусов атомов водорода и металла  $R_H/R_M$  ( $R_H$ ,  $R_M$  – радиусы атомов водорода и металла) [22]. Как показывают результаты, полученные в работе [23], когда данное отношение лежит в диапазоне от 0,41 до 0,73, насыщение металла атомами H начинается с октаэдрических пустот; в случае, когда отношение лежит в диапазоне от 0,22 до 0,41, насыщение металла атомами H начинается с тетраэдрических пустот.

Следовательно, можно сказать, что для циркония, находящегося в  $\alpha$ -фазе, наблюдается заполнение тетраэдрических пустот. Использование метода нейтронографического исследования позволило установить, что в твердых растворах  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз атомы водорода располагаются преимущественно в тетраэдрических пустотах (см. рисунок 1.2).

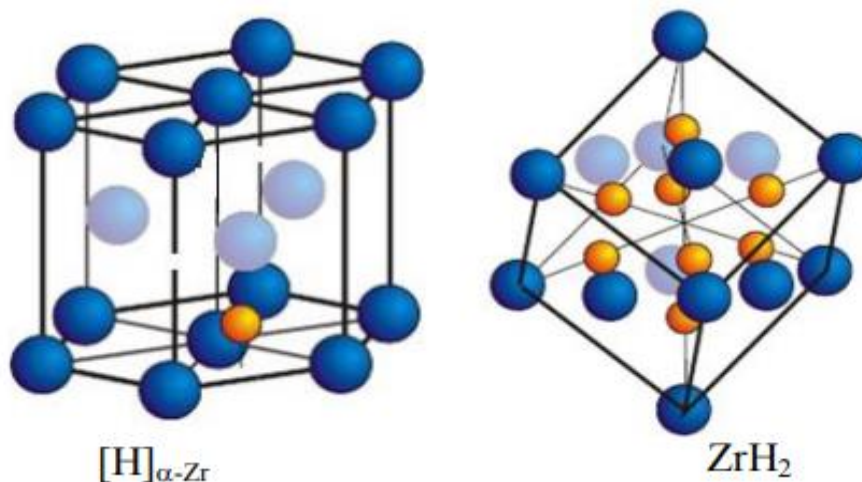


Рисунок 1.2 – Твердый раствор водорода в  $\alpha$ -Zr (слева), дигидрид циркония (справа) [24]

В настоящее время можно выделить следующие принципы растворения атомов водорода в металлах:

– размер пустот должен быть выше, чем размеры в диапазоне 0,037~0,04 нм [25, 26];

– в структурах уже исследованных металлов обнаружена реализация принципа «одна кристаллографическая пустота в структуре металлической фазы – один атом водорода» [23];

– в металлгибридах вследствие наличия эффекта блокирования образований связей между атомами водорода последние не могут находиться на расстояниях меньше 0,21 нм [27].

### 1.1.2 Диаграмма состояний сплавов системы Zr-Nb

Состояние системы по фазам можно рассмотреть на рисунке 1.3 [28]. Обозначения фаз и их характеристика указаны в таблице 1.1. Рассмотрев фазовую диаграмму, можно сказать, что благодаря высоким температурам имеется однофазная  $\beta$ -область с большой взаимной растворимостью. При понижении температуры  $\beta$ -области Nb между 19 и 91 ат. %  $\beta$ -фаза расслаивается на две кубические фазы. Таким образом, первая обогащается Zr, а вторая – Nb.

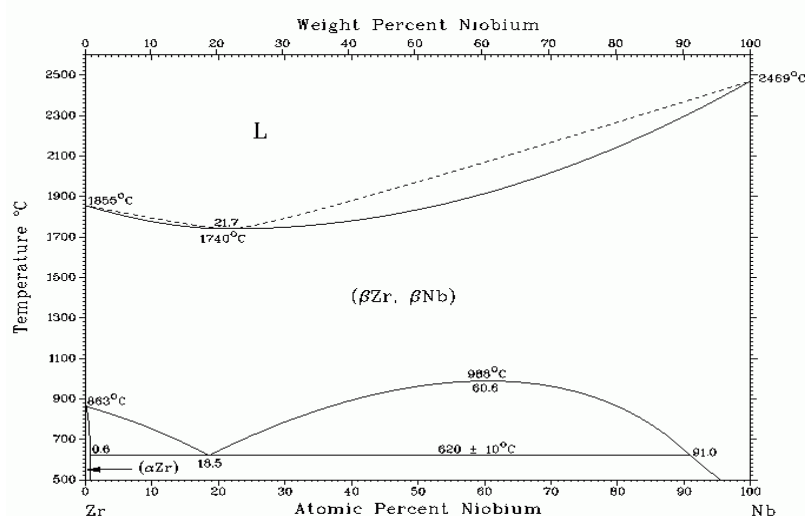


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояний Zr-Nb с границами объемных фазовых превращений [28]

Таблица 1.1 – Равновесные фазы системы Zr-Nb [31, 32]

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 $\pm$ 3) °C
Nb		ОЦК-решетка. Температура плавления (2469 $\pm$ 9) °C
$\alpha$ Zr		Ограниченный твердый раствор ниобия в $\alpha$ -Zr
$\beta$ Zr		Сплав Zr-Nb состава, близкого к монотектоидному
$\beta$ Nb		Ограниченный твердый раствор циркония в Nb
Zrich $\beta$		$\beta$ -фаза, обогащенная цирконием
Nbrich $\beta$		$\beta$ -фаза, обогащенная ниобием

В отличие от  $t$  монотектоидного превращения, где растворимость Nb в  $\alpha$ -Zr будет равняться 0,6 масс. %, при комнатной температуре растворимость ниобия составит всего 0,2 – 0,3 масс. %. Следовательно, в сплаве с содержанием ниобия более 0,3 мас. %, помимо  $\alpha$ -фазы циркония, наблюдалось осаждение  $\beta$ -Nb, что также характерно для реакторных сплавов Э110, Э125 и др. Превращение  $\alpha$ -Zr  $\Leftrightarrow$   $\beta$ -Zr при наличии ниобия свыше 0,6 масс. % характеризуется снижением температуры на 243 °C.

В сплавах циркония и ниобия происходят как равновесные фазовые состояния, так и неравновесные превращения, в которых зарождаются метастабильные фазовые состояния. Неравновесные превращения из  $\beta$ -фазы в  $\alpha$ -фазу совершаются при содержании ниобия от 7 до 17 масс. % [29, 30]. При закалке происходит мартенситное превращение, а содержание ниобия составляет всего 0–7 %. Метастабильное состояние сплавов циркония и ниобия может сохраняться при понижении температуры до комнатной.

### 1.1.3 Сорбция водорода сплавами Zr-Nb

При производстве изделий из циркония на проникновение водорода в состав оказывают влияние два главных фактора:

- количество водорода в сплаве;
- среда, в которой происходят все этапы производства, термообработки и кислотного травления.

При использовании реакторов количество поглощенного циркониевыми сплавами водорода зависит от состава и качества сплава, химического состава воды и способа обработки поверхности [33].

При комнатной температуре предел растворимости водорода в Zr изменяется на  $10^{-4}$  ат. %, а в  $\beta$ -фазе от 50 ат. % до 0,7 ат. % при температуре 573 К [34, 35]. Во время использования циркониевых сплавов растворимость водорода доходит до 130 ppm. Если поглощение водорода продолжится, это приводит к выпадению гидридов.

В циркониевых сплавах диффузия водорода является самой низкой из всех металлов, а ее коэффициент составляет примерно  $2,5 \cdot 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с [36]. Если в циркониевых сплавах превысить предел растворимости водорода, то произойдет выброс гидридов. Существует три типа гидридов: метастабильные  $\gamma$ -ZrH (ГЦТ),  $\delta$ -ZrH<sub>1.5</sub> (ГЦК) и стехиометрический  $\epsilon$ -ZrH<sub>2</sub> (ГЦК). Их отличает скорость охлаждения и концентрация водорода. Передвижение атомов циркония и атомов водорода за счет мартенситных превращений способствует формированию гидридных фаз [37].

На рисунке 1.4 можно увидеть кривые сорбции Zr сплавов Э110 при постоянном давлении водорода 2 атм и сменных температурах [38]. Можно увидеть, что повышение температуры привело к увеличению скорости сорбции водорода, а также можно пронаблюдать, как кривые насыщения изменили свой вид. Скорость сорбции водорода при температуре 350 °С является линейно зависимой. Это проявляется в возможности насыщения  $\alpha$ -фазы водородом. Изменения интенсивности поглощения водорода, зависящие от скорости

диффузии, также происходят с ростом температуры. При увеличении времени наводороживания скорость диффузии водорода уменьшается во много раз. Имеются две точки перегиба при  $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , связанные с переходами  $\alpha \rightarrow (\alpha + \beta)$  и  $(\alpha + \beta) \rightarrow (\beta + \delta) \rightarrow \delta$ .

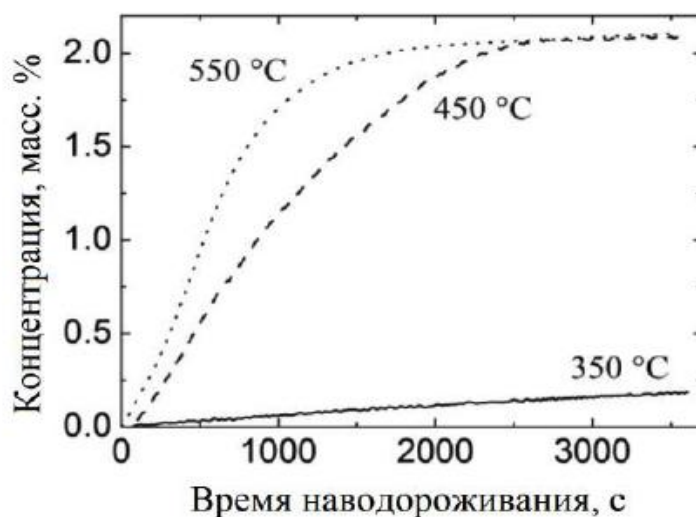
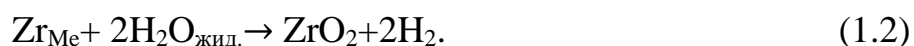


Рисунок 1.4 – Кинетические кривые поглощения водорода циркониевым сплавом Э110 при наводороживании из газовой фазы при постоянном давлении водорода 2 атм [39]

#### 1.1.4 Коррозия и деградация свойств

Механизмы коррозии циркониевых сплавов на атомных электростанциях изучены далеко не полностью. Результатом коррозии при использовании циркониевого сплава на его поверхности является новообразовавшийся оксидный слой. Он способствует дальнейшему замедлению окисления и является защитой для сплава. Слой состоит из моноклинной фазы двуокиси циркония  $m\text{-ZrO}_2$  с небольшим содержанием тетрагональной фазы  $t\text{-ZrO}_2$ . Реакция процесса окисления в воде:



Выпадение на границе раздела металл-оксид множества гидридов связано с увеличением скорости коррозии Zr сплавов [39, 40, 41, 42]. При образовании водорода путем радиолиза теплоносителя и коррозии при помощи реакции

окисления происходит проникновение его в циркониевые сплавы. Возможно, что во время коррозии в металл попадает малая часть водорода [43, 44, 45]. В виде гидридов циркония водород начинает выделяться в результате превышения предела растворимости и температурного градиента, образуя гидридный обод. Однако это явление больше распространяется на зарубежные сплавы, а в российских распределение гидридов более равномерное по толщине оболочки ТВЭЛа. Ориентация гидридов по оболочке ТВЭЛа имеет особую важность (рис. 1.5). Они выявляют степень негативного воздействия гидридов на механические свойства сплава и его коррозионное поведение.

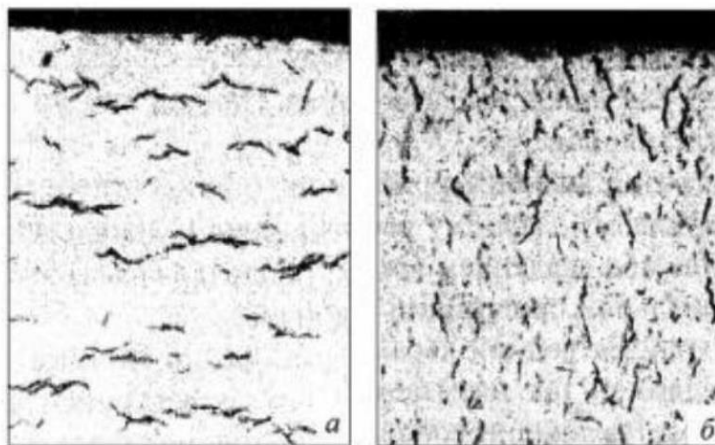


Рисунок 1.5 – Гидридные выпадения в оболочке ТВЭЛа из сплава Э110, имеющие разную ориентацию ( $\times 100$ ): а – кольцевая ориентация; б – радиальная ориентация [46]

Пластинчатые выделения, которые расположены перпендикулярно направлению растягивающих напряжений, вызывают самое большое охрупчивание (рис. 1.5б). Некоторые особенности технологического процесса, остаточное и внешнее напряжение, текстура оказывают влияние на расположение всех гидридов.

Поведение циркониевого сплава Zircaloy-4 изучалось в работе [47]. Условиями наблюдения была температура реактора  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давление  $18,7\text{ МПа}$  в автоклаве. Исследования проводились в течение 171 дня без подвергания сплава облучению. Первая стадия коррозии заключается в росте защитного оксидного



слоя, который контролируется диффузией кислорода [43, 48]. Кинетический закон, которому соответствует кинетика окисления Zr, сплавов:

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

где  $n < 0,5$  (зависит от материала),  $x$  – толщина оксида.

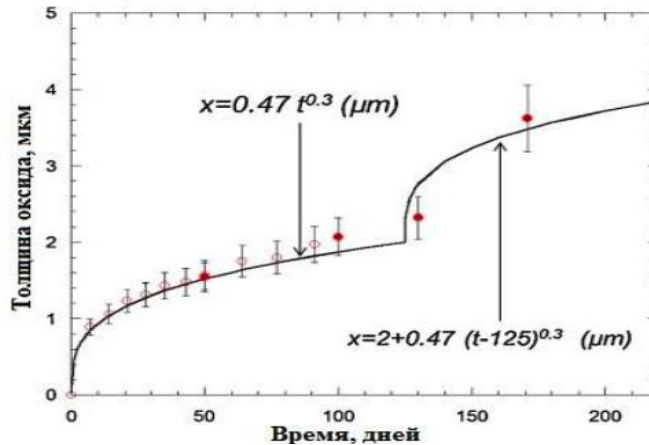


Рисунок 1.6 – Кинетика коррозии циркониевого сплава Zircaloy-4 в автоклаве при температуре 360 °С и давлении 18,7 МПа [47]

Весь процесс окисления имеет две стадии протекания (рис. 1.6). Начальную стадию окисления описывает уравнение  $x = 0,47t^{0,3}$ , где  $x$  – толщина оксида (мкм) и  $t$  – время коррозии (дни). Кинетический переход происходит при толщине оксида 2 мкм, а внешняя часть покрывается трещинами, и на ней образуются поры (рис. 1.7). Параллельно этому создается новая оксидная пленка на границе раздела оксид-металл. Итак, оксид делится на два подслоя на стадии перехода. Внешний подслой, имеющий множество дефектов, появляется в первом кинетическом режиме. У него снижены свойства защиты от проникновения водорода и кислорода. Второй подслой является более плотным и защитным.

Также известно, что гидриды имеют свойство осаждаться около границ зерен на границе раздела металл-оксид. Оксидный слой, сформированный на образцах циркониевого сплава Zircaloy-4, который был подвержен испытаниям в автоклаве при  $T = 360$  °С, показан на рисунке 1.8.

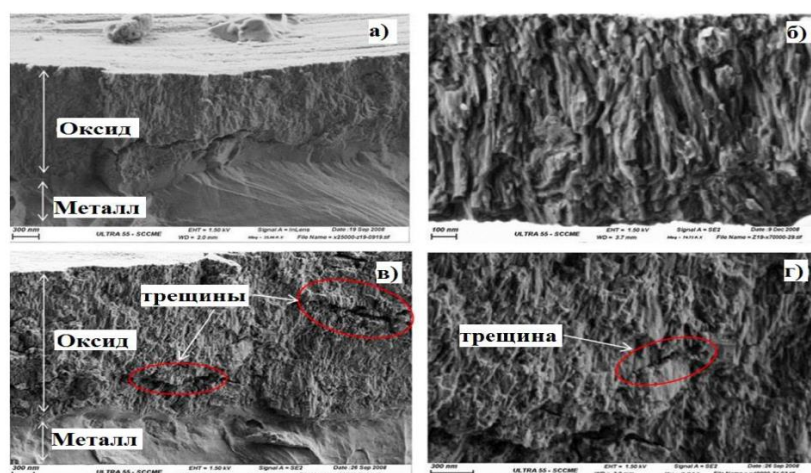


Рисунок 1.7 – СЭМ (сканирующий электронный микроскоп) изображения оксидных слоев, сформированных на образцах сплава Zircaloy-4 при 360 °С и 18,7 МПа в автоклаве [47]

При возрастании концентрации поглощенного водорода скорость коррозии возрастает в несколько раз. К неравномерности границы раздела металл-оксид имеют отношения гидриды, которые выпадают в оксидных слоях. Чем больше содержание водорода, тем более грубая граница раздела металл-оксид. К наиболее высокой коррозии сплавов приведет увеличение площади поверхности границы раздела.

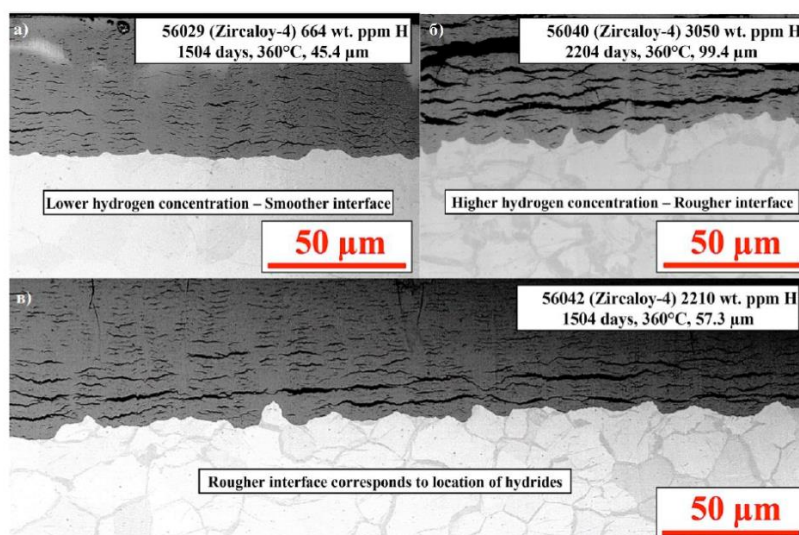


Рисунок 1.8 – Изображения оксидных слоев образцов Zircaloy-4 с различным содержанием водорода [47]

Известно, что водород пагубно влияет на механические свойства циркония и его сплавов. Дegradaция механических свойств обусловлена замедлением

растрескивания, потерей пластичности и появлением микропузырьков блистеров. При диффузии водорода с высокими растягивающими напряжениями можно наблюдать медленное растрескивание гидридов, появление новых трещин и перераспределение напряжений [49].

При возрастании растворенного водорода в сплавах модуль сдвига и модуль Юнга снижаются. С ростом растворенного водорода происходит снижение микротвердости и увеличение пластичности циркониевых сплавов [50]. Однако при образовании гидридов происходит упрочнение материалов [51].

Регресс механических свойств зависит также от расположенности по отношению к приложенному напряжению. Производственным циклом определяют ориентацию циркониевых труб под давлением. Наименьшее влияние на свойства сплавов оказывают радиально направленные гидриды [52]. Сильное охрупчивание вызывают нормально ориентированные гидриды [53]. Вязкость разрушения при наноиндентировании гидридов очень низкая: 5–10 Н/м.

На пластическое поведение комплексное влияние оказывают температура и концентрация водорода в сплаве. Лабораторные испытания сплавов, содержащих 0,12 масс. % водорода, при комнатной температуре показывают, что при увеличении температуры прочность материала уменьшается, а с увеличением содержания водорода снижается пластичность. При условии, что гидриды не трескаются, влиянием водорода на пластичность можно пренебречь [54].

### **1.1.5 Факторы, влияющие на концентрацию водорода**

Как показано в работе [55], на концентрацию водорода в металлах влияют такие факторы, как:

- качество и состав самого газа;
- совершенство поверхностного слоя насыщаемого материала;
- структура и состав материала, который подлежит насыщению;
- структурное совершенство металла;
- время насыщения водородом.

Первые факторы определяют агрегатное состояние водорода, при котором поверхность металла приводится с ним в контакт. Например, в работе [56] показано, что в случае, когда насыщение газом происходит из газовой фазы при высоких температурах, концентрация водорода на поверхности металла будет зависеть от его давления и температуры. Важным фактором является то, что в данном случае часть компонентов может служить катализатором процесса.

Вторые факторы описывают качество поверхностного слоя материала. Как было показано в [57], процессы диффузии и растворимости газа очень сильно зависят от состояния поверхности. Это было подтверждено работами [58], где было произведено исследование электролитического, плазменного и высокотемпературного насыщения водородом.

Третья группа факторов учитывает влияние структуры и химического состава металла. Они влияют в основном на процессы растворимости газа в кристаллической решетке, поглощения и диффузии. Фактически они являются некими критериями, определяющими способность металла к поглощению водорода. В работе [59] было показано, что чем плотнее внутренняя упаковка материала, тем, соответственно, больше ее внутренняя энергия и тем больше атомов водорода будет находиться в связке с протонами в кристаллической решетке.

В работе [59] показано, что, помимо всего вышеперечисленного, требуется брать во внимание неравномерность распределения самого водорода, а также его присутствия в междоузлиях кристаллической решетки металла, поскольку это может сказываться на присутствии различных структурных дефектов.

Определение формулы растворимости водорода для гетерогенных структур является довольно сложным процессом, поскольку она будет зависеть одновременно от свойств сплава материала и присутствия неметаллических включений. В работе [60] показано, что в большинстве случаев процесс сорбции водорода является эндотермическим. Известно, что с ростом температур количество любых дефектов, находящихся в структуре, убывает по экспоненте, причем это убывание очень близко к уравнению Коттрелла.

В работе [59] рассмотрена ситуация, возникающая при сорбции водорода на двумерные границы. В такой ситуации довольно высокое значение поверхностной концентрации газов связано с процессами физической и химической адсорбций. Так как данные процессы приводят к уменьшению энергии системы, увеличение температуры (при условиях равновесия) повлечет за собой снижение микронарушений. Но в реальных условиях такой эффект наблюдается крайне редко.

Исследования, проведенные в работе [61], показали, что холоднодеформированная сталь поглощает кислород на несколько порядков больше, чем отожженная. При одновременном растяжении/сжатии и насыщении процесс сорбции водорода наиболее эффективен, что обусловлено высокими скоростями диффузии и насыщением металла в тех зонах, которые соприкасаются с линиями сдвигов.

В процессе растворения водорода в металле высокое значение имеет его электронная структура. Вопросу, связанному с нахождением энергии связи водорода со структурными дефектами (дислокациями), посвящено много работ, но очень часто результаты, полученные в них, не совпадают друг с другом. Однако известно, что энергия связи атома водорода с дислокациями лежит в интервале от 0,09 до 0,2 эВ.

В работе [59] показано, что наличие структурных дефектов в металле достаточно сильно влияет на процесс накопления водорода. Следует выделить три случая насыщения:

- 1) металл с бездефектной решеткой;
- 2) металл с дефектной решеткой;
- 3) процесс деформации металла.

Стоит отметить, что концентрация накопившегося водорода увеличивается от первого случая к третьему. Зависимость глубины наводороживания от времени носит вид параболы, следовательно, скорость диффузии с увеличением времени падает.

### 1.1.6 Взаимодействие водорода с титаном

Результатом слияния титана и водорода является продукт с фазами бертоллидного типа. Такие фазы [62], по сравнению с гидридами щелочных металлов, стали называться «псевдогидридами». В работе [63] выдвинута гипотеза о том, что их возникновение связано с взаимодействием частично или полностью ионизированных атомов газа и металла.

В целом, вопросы, связанные с исследованием процесса поглощения водорода титаном, стали рассматриваться довольно давно. Известно, что при температурах, достаточно близких к комнатной, взаимодействия титана с водородом практически не происходит. При температурах выше 300 °С наблюдается рост скорости сорбции водорода. Данный эффект наблюдается вплоть до температуры плавления металла.

Когда на поверхности происходит формирование гидрида титана, процесс поглощения водорода стабилизируется и идет с постоянной скоростью. Это связано с тем, что при его формировании материал становится достаточно хрупким и растрескивается из-за появления напряжений, которые обусловлены разностью удельных объемов самого материала и гидрида. Результатом этого становится появление пористого слоя.

Помимо этого, в работе [64] было показано, что на скорость поглощения водорода оказывает существенное влияние качество поверхности и ее чистота: если на поверхности имеется слой окиси, то скорость будет существенно меньше.

В работе [65] показано влияние зёрненной структуры на скорость сорбции. Так, образцы титана, которые находятся в мелкозернистом состоянии, в шесть раз интенсивнее поглощают кислород, чем крупнозернистые аналоги. Помимо этого, если в установке совместно расположить мелко- и крупнозернистые образцы, то первый поглотит больше водорода, чем второй. В работе [66] был осуществлен аналогичный эксперимент, в результате которого было обнаружено, что при температуре 700 °С и давлении газа 750 торр концентрация водорода в

мелкозернистом (размер одного зерна был менее 1 мкм) титане составляла 0,105 % (вес), а в крупнозернистом (с размером зерна более 0,1 мм) – 0,057 % (вес).

В работе [66] было доказано, что процесс поглощения существенно зависит от формы самих зерен: если титан состоит из вытянутых зерен, то скорость сорбции существенно больше, чем в титане, структура которого является равноосной.

## **1.2 Методы защиты от экстремальных условий эксплуатации**

### **1.2.1 Разработка новых сплавов**

Из множества сплавов на основе циркония, которые были изучены до настоящего времени, применение в промышленной сфере, в том числе на ядерных реакторах, получила очень малая часть. В связи с этим одной из самых актуальных проблем в области ядерной энергетики по отношению к активной зоне реактора является разработка более качественных сплавов. На основе проводимых лабораторных исследований создаются совершенно новые материалы для конструкций, а также улучшаются уже применяемые сплавы с цирконием.

Оптимизация свойств циркониевых сплавов является одним из методов по усовершенствованию эксплуатационных свойств. Они дают наилучший результат, в случае если в сплав добавляются легирующие элементы: ниобий (Nb), олово (Sn), кислород (O) и т. д. Легирующие элементы бывают двух видов, а именно  $\alpha$ - и  $\beta$ -стабилизаторы. Наивысшую растворимость в  $\alpha$ -фазе Zr имеют олово и кислород. Они являются  $\alpha$ -стабилизаторами, предшествующими увеличению температуры  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения. Железо, ниобий, хром и никель относятся к стабилизаторам  $\beta$ -фазы [67]. При повышении свойства текучести, которое происходит благодаря твердорастворимому упрочнению, к сплавам на основе циркония добавляется легирующий элемент кислород. Кислород оказывает

негативное влияние на пластичность сплавов, поэтому его концентрация в сплавах с Zr не должна быть выше, чем 0,11 – 0,166 масс. %. На коррозию очень плохо влияет азот, из-за чего его содержание в сплавах должно быть сведено к минимуму [68]. А вот содержание олова в сплавах влияет на коррозионную стойкость положительно. Одним из свойств олова является смягчение негативного влияния азота в сплавах при повышении температуры. Увеличению предела текучести способствует Sn, оказывая влияние на механические свойства циркониевых сплавов. Однако, несмотря на его положительные свойства, содержание его в сплавах свыше 1,5 % способствует ухудшению коррозионной стойкости, поэтому Sn ограничивается в сплавах [69].

Коррозионную стойкость циркониевых сплавов увеличивают железо, хром и никель. Атомные размеры железа и хрома очень отличаются от размеров циркония. Они имеют очень низкую растворимость в  $\alpha$ -цирконии [70]. При содержании хрома в сплавах циркония происходит улучшение коррозионной стойкости, повышается сопротивление ползучести и улучшение механических свойств при попытке растяжения [71]. Из-за того, что поглощение водорода сплавом снижается при выпадении осадка  $Zr(Fe, Cr)_2$ , добавление никеля должно быть минимальным в связи с оказываемым пагубным влиянием на сорбцию водорода [72]. Суммарное содержание железа, никеля и хрома не должно превышать 0,38 масс. % [73].

Кремний – наиболее устойчивый к свойству окисления элемент в циркониевом сплаве, кроме того, он имеет низкое сечение поглощения тепловых нейтронов. Для того чтобы кремний приносил положительные свойства, его концентрация в сплаве не должна превышать 0,01 масс. %.

Алюминий так же, как и кремний, имеет низкое сечение захвата тепловых нейтронов. Помимо этого, он высоко растворим в  $\alpha$ -фазе циркония и соответственно является  $\alpha$ -стабилизатором. Алюминий негативно влияет на коррозионную стойкость сплавов циркония, поэтому его добавление как таковое неприемлемо [71].



В работах [74, 75, 76, 77] изучалось влияние Mo на коррозионную стойкость и свойства циркониевых сплавов. Выяснилось, что если добавить Mo в циркониевый сплав, то его ползучесть повысится, но при добавлении Nb и Cr этот эффект гораздо выше. Однако Mo при высокой температуре и комнатной способствует увеличению предела текучести и прочности при растяжении. А с увеличением предела прочности благодаря Mo уменьшается предел пластичности [78]. Из-за содержания Mo в циркониевых сплавах страдает коррозионная стойкость. Необходимо снизить его содержание до 0,1 % [79].

Благодаря высокой растворимости ниобия в обеих фазах, бета и альфа, при термообработке очень сильно варьируют параметры сплава. Ниобий наряду с Sn оказывает благоприятные эффекты на сплав, избавляя от пагубных эффектов, которые нанесли N, C, Al, Ti. Также ниобий намного лучше Sn показывает себя в роли упрочнителя и значительно понижает поглощение водорода [80]. Помимо всего ниобий, присутствующий в циркониевых сплавах, повышает и улучшает их механические свойства и сохраняет низкое сечение захвата тепловых нейтронов.

Помимо всех выше рассмотренных легирующих сплавов изучались с целью усовершенствования характеристик сплавов и такие, как Cu, V, Ge и др. Такие исследования необходимы для того, чтобы можно было использовать ядерные реакторы с более высокой температурой теплоносителя и более высоким выгоранием топлива.

Ниобий разработчиками циркониевых сплавов добавляется в цирконий гораздо чаще, чем Sn, по ряду причин, описанных выше. В результате были разработаны сплавы Э110, Э125 и Э635, химические составы которых приведены в таблице 1.2 [81].

Все вышеупомянутые сплавы были разработаны для российских реакторов ВВЭР и РБМК. Первый и третий сплав являются очень прочными, имеют высокое сопротивление ползучести и высокую устойчивость к повреждениям от радиации. Однако при нахождении лития в кипящей воде Э110 корродирует, несмотря на свою высокую коррозионную стойкость. Э635 имеет высокую коррозионную

стойкость в кипящей воде и имеет хорошие механические свойства, но в воде под давлением ее коррозионные свойства ниже свойств Э110.

Таблица 1.2 – Состав циркониевых сплавов, масс. %

Наименование	Э110	Э125	Э365
Sn	-	-	1,10 – 1,30
Fe	-	-	0,3 – 0,4
Cr	-	-	-
Nb	0,95 – 1,05	2,20 – 2,60	0,95 – 1,05
Другие	≤ 0,10 O	2,20 – 2,60 O	0,05 – 0,12 O

### 1.2.2 Способы защиты конструкционных материалов

Защитные покрытия бывают разными: металлическими, композитными, керамическими и т. д. В работе [82] приведены данные по разрабатываемым покрытиям для защиты Zr сплавов. При окислении высокой температуры, чтобы повысить стойкость сплава, его покрывают железом или никелем, потому что они обладают высокой коррозионной стойкостью над большими температурами. Хром способствует увеличению стойкости коррозии циркониевого сплава при температурах до 1200 °С, но хромовое покрытие является очень хрупким. Температура 700 °С путем окисления в водяном паре создает стойкое покрытие FeAlCr, т. е. защитную пленку оксида алюминия и хрома [83]. Титановое покрытие тоже может служить защитой. Оно имеет низкое сечение поглощения тепловых нейтронов и стабильно при повышении температуры [84]. Несмотря на все свои положительные свойства, титановое покрытие не обеспечивает защиты при температурном окислении и при взаимодействии с водородом.

Металлические покрытия по сравнению с керамическими, которые в основании имеют оксиды, карбиды и нитриды, характеризуются низкой

стойкостью к высокотемпературному окислению. На основе вышесказанного разрабатываются покрытия именно из этого материала. Например, покрытия  $Al_2O_3$  имеют маленькую скорость роста при повышенных температурах и являются химически стабильными. А на поверхности слой оксида алюминия очень непрочный и подвергается растрескиванию. Коррозионная стойкость, низкий коэффициент диффузии водорода и термическая стойкость являются свойствами оксида титана и циркония. Благодаря своим свойствам оксиды вызывают глубокий интерес ученых. Однако эти покрытия обладают низкой адгезией и стойкостью к высокотемпературному окислению. При частичном увеличении объема в результате переходов оксида циркония образуются микротрещины. Покрытие TiN обладает высокой коррозионной стойкостью, высокой температурой плавления, эрозионной стойкостью. Оно широко используется в промышленности и тоже может послужить защитным покрытием для сплавов. Покрытие CrN также является перспективным для защиты циркониевых сплавов от коррозии и водородного охрупчивания [85].

Перспективность использования того или иного покрытия является основным вопросом изучающих их ученых. Однако механизмам окисления и механизмам взаимодействия водорода с покрытием уделяется очень мало внимания. Ввиду этого остается открытым вопрос о том, 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.

Модифицирование поверхности пучками заряженных частиц является вторым методом защиты сплавов. При такой обработке самая важная проблема адгезии исключается полностью. Существует несколько видов методов модификации. Наиболее распространенные из них – методы модификации импульсным электронным и ионным пучком, ионной имплантацией [86, 87]. Водородорастворимость и повышение коррозионной стойкости зависят от изменения структуры приповерхностного слоя, окисления, образования микротрещин и т. д. Большие трудности при поиске технологий обработки

оболочек тепловыделяющих элементов вызывает обработка крупных деталей, однородность и равномерность модифицированных слоев.

Третий метод – плазменно-иммерсионная ионная имплантация. Она удовлетворяет всем основным требованиям. Метод заключается в направлении на образец высочайшего отрицательного импульсного напряжения смещения, ускоряющего положительно заряженные ионы [88]. Это может привести к перемещению и перераспределению элементов, микроскопических структур, пустот и примесей, а также к влиянию на механические свойства материала [89]. Технологии плазменной ионной иммерсионной имплантации могут быть использованы для обработки конструктивных элементов сложной формы.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объект исследования

Материалом исследования является сплав циркония Э110 (Zr-1%Nb), который изготовил Чепецкий механический завод. Были вырезаны образцы прямоугольной формы размером 20×20×10 мм из листа холоднокатаного сплава Э110. Все поверхности образцов были предварительно отшлифованы и отполированы с применением алмазных паст и шлифовальных бумаг (SiC). После полировки и шлифовки средняя шероховатость образцов составляла  $Ra = 0,06 \pm 0,005$  мкм. Эти данные были получены с помощью атомно-силовой микроскопии и контактной профилометрии. Далее образцы были промыты в ацетоне, а затем для проведения ионно-плазменной обработки были помещены в камеру установки «Радуга-спектр» и в камеру для наводороживания.

### 2.2 Состав и характеристики установки «Радуга-спектр»: формирование покрытия ионно-плазменными методами

Процесс плазменно-иммерсионной ионной имплантации и осаждения покрытий TiN проводился на установке «Радуга-спектр» отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Томского политехнического университета. Схематично установка проиллюстрирована рисунком 2.1.

Установка состоит из следующих элементов: низкоэнергетичный источник ионов, имеющий замкнутый дрейф электронов, вакуумная камера, вакуумно-дуговой генератор металлической плазмы, источник газовой плазмы, система питания, источник смещающего потенциала, магнетронно-распылительная система, система охлаждения водой, вакуумная система, система выпуска газа и его смесей. Технические параметры установки представлены в таблице 2.1.

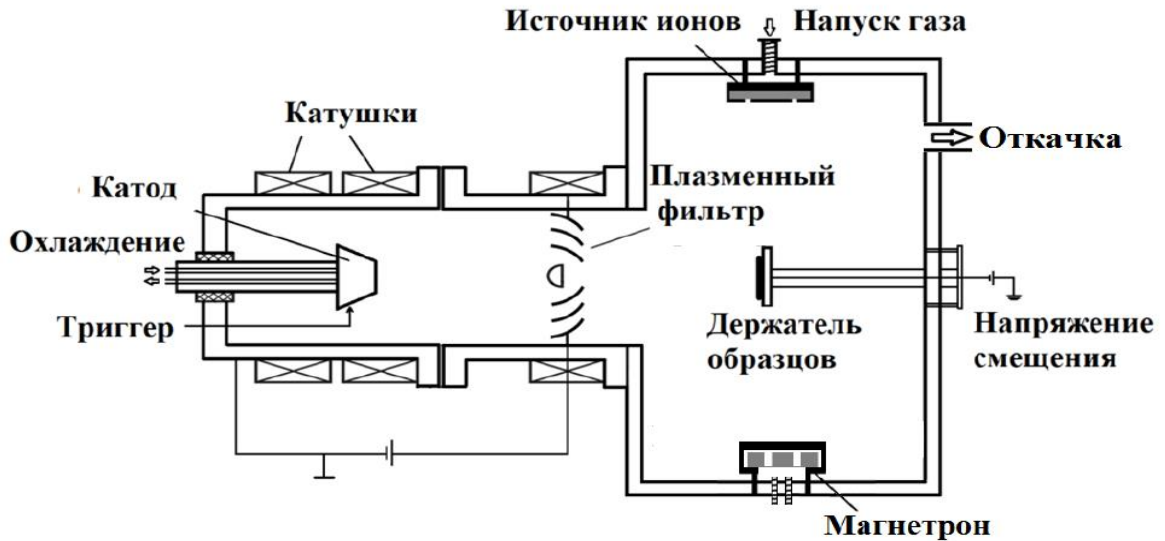


Рисунок 2.1 – Схема установки «Радуга-спектр»

Таблица 2.1 – Технические характеристики установки

Наименование основных параметров и характеристик	Норма параметров и характеристик
Размеры рабочей камеры: Диаметр Высота	600 мм 600 мм
Предельное остаточное давление в камере	$6,6 \cdot 10^{-4}$ Па
Рабочее давление	$6,5 \cdot 10^{-2} - 6,5 \cdot 10^{-1}$ Па
Источник ионов для очистки поверхности: Сорт ионов: Рабочее давление: Скорость травления: Ускоряющее напряжение: Диаметр ионного пучка:	ионы газов ( $H_2$ , Ar) не выше $1,5 \cdot 10^{-4}$ торр 20 нм/мин 3,5 кВ 100 мм
Магнетронный генератор плазмы: Диаметр мишени: Напряжение разряда: Мощность разряда:	100 мм 0,8 кВ 1,25 кВт
Генератор газовой плазмы: Сорт ионов газов: Рабочее давление: Ток разряда: Напряжение разряда: Диаметр выходной апертуры: Частота генерации разряда: Длительность импульсов разряда: Площадь обрабатываемой поверхности:	T, D, $H_2$ , O, N, Ar не более $6,5 \cdot 10^{-1}$ Па до $3,0 \pm 0,1$ А (0,4 – 1,5) $\pm 0,1$ кВ $45 \pm 15$ мм не более 40 кГц $12,5 \pm 0,3$ мкс не более $50 \times 50$ мм <sup>2</sup>

Наименование основных параметров и характеристик	Норма параметров и характеристик
Вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром	электропроводящие металлы 40-200 А 70 В 200 мм до 4,5 кВт
Материал катода:	
Ток разряда:	
Напряжение холостого хода:	
Диаметр плазменного потока:	
Потребляемая мощность:	до 4,5 кВт
Потребляемая мощность установки, не более	7 кВт

Изначально была выполнена очистка поверхности образцов ионами с применением низкоэнергетического источника с напряжением 1500 В на протяжении от 3 до 5 мин. Очистка поверхности происходит при помощи распыления атомов в процессе рассеяния на них ускоренных ионов, находящихся в диодной системе прямого воздействия.

При применении метода ПИИИ использовался вакуумно-дуговой испаритель, имеющий титановый катод. Применение дугового разряда дает возможность сформировать металлическую плазму с высоким уровнем ионизации (более 90 %) [90]. Среднее значение зарядового состояния ионов титана было равно  $\sim 2$  [91]. В качестве катода применялся титан маркировки ВТ1-00 (концентрация 99,95 %). В вакуумной камере остаточное давление было равно  $1,5 \times 10^{-3}$  Па. Чтобы снизить количество микрокапельной фракции, был применен плазменный фильтр, который был разработан группой ученых под руководством А. И. Рябчикова. Чтобы увеличить скорость ионов, к образцам был приложен высокочастотный короткоимпульсный отрицательный потенциал смещения. Осаждение титана и ПИИИ было выполнено в режимах, которые указаны в таблице 2.2.

В рассматриваемой установке применяется плазменный фильтр, имеющий жалюзийный тип (рис. 2.2). Этот фильтр сконструирован так, что он перекрывает апертуру испарителя, таким образом ограничивая траекторию передвижения налетающих частиц.

Таблица 2.2 – Параметры очистки, ПИИИ и нанесения покрытий

Параметры	Ток в разряде, А	Давление, Па	Потенциал смещения на образце, В	Ar, %	N <sub>2</sub> , %	Время, мин
Ионная очистка	50 (тлеющий)	0,15	1500	100	0	3
ПИИИ	70 (дуговой)	0,15	500, 1000, 1500	100	0	5
Нанесение покрытия	70	0,30	0–300	20	80	30

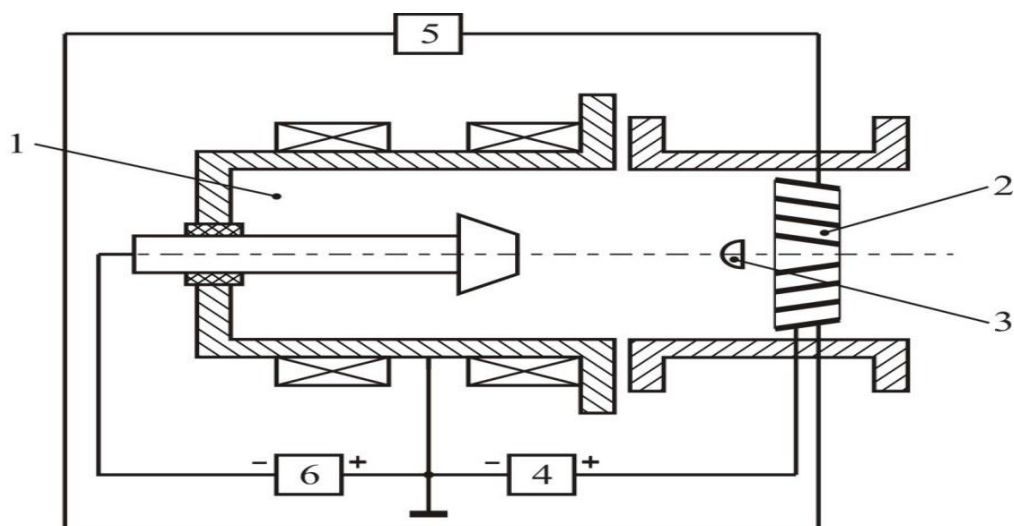


Рисунок 2.2 – Схема включения аксиально-симметричного плазменного фильтра совместно с электродуговым испарителем: 1 – электродуговой испаритель; 2 – электроды (жалюзи) плазменного фильтра; 3 – защитный экран; 4 – источник питания для формирования дополнительного смещения на электродах плазменного фильтра; 5 – источник для формирования в межэлектродном пространстве плазменного фильтра магнитного поля; 6 – источник питания электродугового испарителя

На водоохлаждаемые жалюзи фильтра, которые сделаны в виде поверхности второго порядка, направляется положительный потенциал 15 В, что обуславливает отражение ионной компоненты плазменного потока от фильтровальных жалюзи. С другой стороны, нейтральная компонента и микрокапельная фракция плазмы оседают на поверхности фильтровальных жалюзи. Чтобы поддерживать положительный потенциал на электродах фильтра и обеспечивать лучшее пропускание плазменного потока, дополнительно



накладывается магнитное поле, которое создается электромагнитной катушкой (см. рис. 2.1). Также применение такой катушки дает возможность фокусировать плазменный поток, обеспечивая тем самым высокую плотность ионного потока. В представленном исследовании плотность ионного потока равна  $\sim 5 \text{ mA/cm}^2$  на расстоянии 10 см от фильтра. При применении фильтра коэффициент пропускания плазмы достигает значений выше 50 % при уменьшении в потоке плазмы количества микрокапельной фракции в 102–103 раза. Подробное описание устройства и функционирования плазменного фильтра представлено в источниках [92, 93].

Осаждение покрытий нитрида титана выполняется вакуумно-дуговым осаждением из титановой плазмы ВДР с напуском в камеру газообразного азота и при разных напряжениях смещения на напыляемых образцах. Параметры, характеризующие осаждение покрытий TiN, непосредственно рассмотрены ниже, в разделах глав 3, 4 экспериментальной части диссертационной работы.

Установка не позволяет исследовать массовый состав плазмы дугового разряда, как, впрочем, и другие аналогичные установки.

### **2.3 Автоматизированный комплекс «Gas Reaction Controller»: насыщение образцов из водородной атмосферы**

Для насыщения образцов водородом из газовой фазы был использован автоматизированный комплекс «Gas Reaction Controller» (рисунок 2.3) [94]. В этой установке есть два вида реакционных камер: маленькая, имеющая объем  $2 \text{ cm}^3$ , и большая, с объемом  $175 \text{ cm}^3$ . Температура рассматриваемого образца находится в интервале от 20 до 900 °С. В большой и малой камерах присутствуют термодары, для того чтобы следить за уровнем температуры в реакционной камере. Обозначенная установка дает возможность в автоматическом режиме вычислять зависимость между уровнем давления газа в камере образца и количественным уровнем атомов газа в исследуемом образце при выбранной температуре. Таким образом, строятся изотермы давление-состав. На этих графиках можно получить

все необходимые данные о термодинамических свойствах, сорбционном гистерезисе. Принцип действия этого аппарата базируется на том, что в камеру поступает определенный объем газа, и рассчитывается его молярный объем  $N_0$ , исходя из температуры и давления. Открытие клапана между реакционной камерой и резервуаром передает нужный объем газа из резервуара в газовую камеру (реактор). После сорбции газа твердым телом идет окончание реакции, происходит вычисление общего молярного количества газа  $N_g$  внутри камеры с образцом и резервуара.

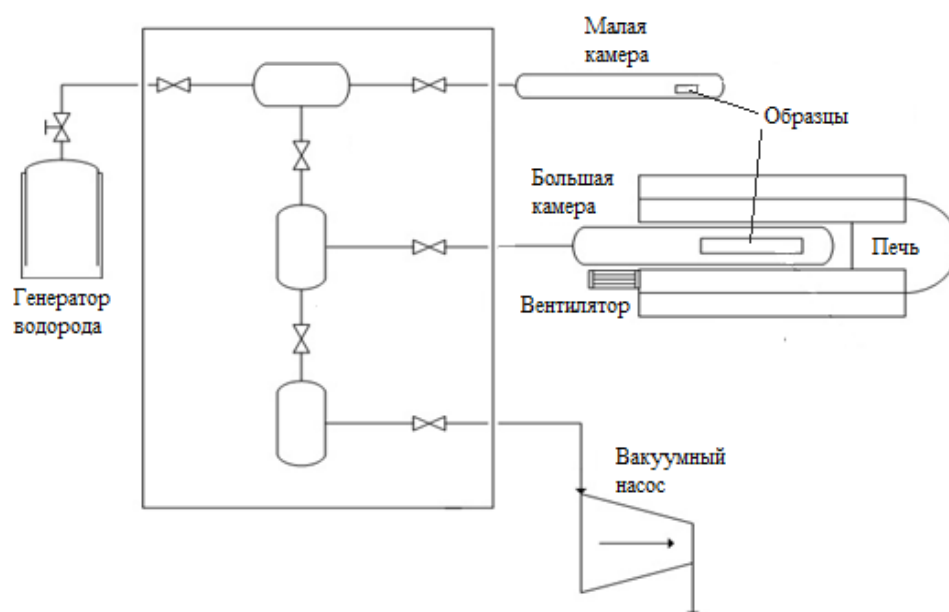


Рисунок 2.3 – Схема автоматизированного комплекса «Gas Reaction Controller»

По формуле 2.1 можно рассчитать молярный объем газа  $N_s$ , который твердое тело поглотило в процессе реакции:

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

Точность данных о давлении в процессе сорбции равна 5,17 торр (0,0068 атм).

## **2.4 Атомно-силовой микроскоп (АСМ), совмещенный с Рамановским спектрометром (установка «Centaur U HR»)**

Атомно-силовая микроскопия поверхности была выполнена с использованием установки Centaur U HR - АСМ/Раман конфокальный лазерный микроскоп спектрометр (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Centaur U HR - АСМ/Раман конфокальный лазерный микроскоп спектрометр

## **2.5 Сканирующая электронная микроскопия**

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), имеющий высокое разрешение UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus, оснащен системой для энергодисперсионного анализа (ЭДС), дисперсионной рентгеновской спектроскопией по длине волны (ДРСДВ), дифракцией отраженных электронов. Базовые характеристики СЭМ UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus представлены ниже:

- напряжение ускорения: от 0,02 до 30 кВ с шагом в 0,01 кВ;
- разрешение: 1 нм или 1,7 нм при 15 кВ или 1 кВ соответственно;
- увеличение: от 100 до 1000000 кратное увеличение при использовании обратно-рассеянных ионов; от 12 до 1000000 кратное увеличение при использовании вторичных ионов.

## 2.6 Измерение концентрации водорода

Измерение абсолютного содержания водорода было выполнено с использованием анализатора водорода «RHEN 602», произведенного фирмой LECO. Расчет содержания водорода происходил по принципу плавления рассматриваемого образца в среде инертного газа (аргон). В таблице 2.3. запишем все технические параметры, которые характеризуют работу анализатора водорода «RHEN 602».

Таблица 2.3 – 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 спектроскопия высокочастотного тлеющего разряда

Анализ распределения составных частей по глубине осуществлялся на спектрометре «GD-Profilер 2», разработанном корпорацией Horiba. Внешний вид устройства и принцип работы изображены на рисунке 2.5.

Работа прибора основана на управляемом распылении атомов с поверхности образца методом бомбардировки ионами аргона. В качестве анода используется трубка, диаметр которой составляет 4 мм. В качестве катода служит сам образец, он располагается перед анодом и отделяется от него керамикой с кольцевым уплотнением, к которому он приложен. Вокруг анода создается вакуум, и далее в камеру вводится аргон. Посредством электрического поля осуществляется их разгон, и они достигают поверхности исследуемого изделия, выбивая частицы с его поверхности. При этом происходит излучение энергии определенной длины волны, которая регистрируется и в дальнейшем подвергается анализу.

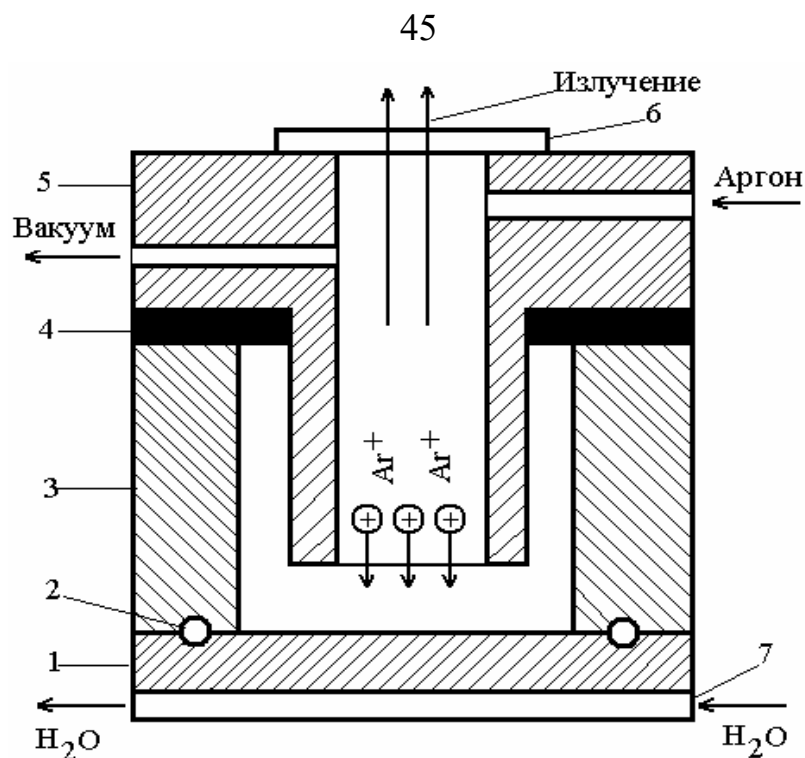


Рисунок 2.5 – Разрядная трубка по Гримму: 1 – анализируемый образец; 2 – кольцевая вакуумная прокладка; 3 – катод; 4 – изолятор; 5 – цилиндрический анод; 6 – выходное окно для излучения; 7 – охлаждающий радиатор

Плазма тлеющего заряда поддерживается с помощью радиочастотного генератора, имеющего частоту 13,56 МГц. Он может работать в импульсном режиме, с помощью чего производится анализ хрупких, мало теплопроводящих и диэлектрических материалов. Конструкция источника тлеющего заряда создана так, что производится распыление одного образца. Глубина распыления составляет от 150 до 200 мкм. В данном приборе установлен полихроматор Пашена-Рунге, имеющий довольно высокое разрешение. Его спектральный диапазон варьируется от 120 до 766 нм.

## 2.8 Рентгеноструктурный анализ

Определение фазового состава производилось с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu. Использовалось отражение  $2\theta$ , угол падения лучей был равен  $5^\circ$ . Источником излучения служила медная трубка с

длиной волны 0,15418 нм. На трубку подавалось напряжение 40 кВ, величина тока составляла 30 мА.

Размер кристаллитов, или, другими словами, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), был рассчитан по формуле 2.2 – формуле Шеррера:

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

где  $n$  – форм-фактор,

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,

$\beta$  – ширина пика на половине высоты,

$\theta$  – угол Брэгга.

Определение фаз было выполнено с применением базы данных ICDD PDF4+. Объем кристаллических фаз был рассчитан в программной среде PowderCell 2.4 с использованием метода Ритвельда.

## 2.9 Прибор для измерения адгезионной прочности покрытий

### Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000

Устройство предназначено для изучения адгезионных свойств и износостойкости тонких пленок и покрытий. Прибор используется для определения числовых параметров системы пленка-основа, таких как сила трения, интенсивность сцепления, акустическая эмиссия изображений и глубина углубления вмятины. Внешний вид устройства показан на рисунке 2.6.

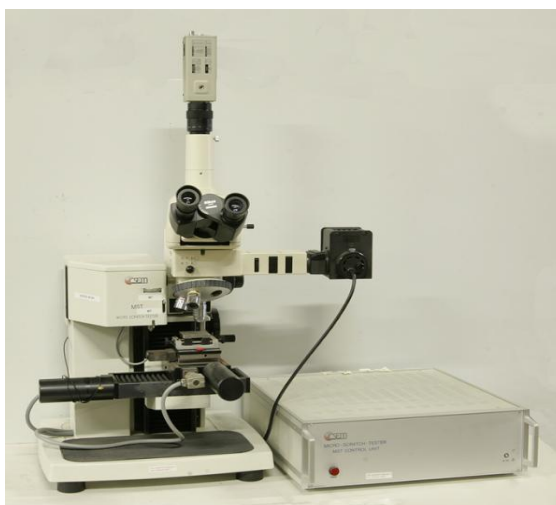


Рисунок 2.6 – Внешний вид Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000

Измерение адгезионной прочности покрытия осуществляется благодаря алмазному индентору, который контролирует нанесение царапин на образец. Движение индентора по поверхности покрытия осуществляется с постоянной или изменяемой нагрузкой. При определенном значении критической нагрузки покрытие начинает разрушаться. Величина критической нагрузки определяется при помощи датчиков: силы трения, глубины проникновения, акустической эмиссии, оптической микроскопии и силы нагружения индентора. Во время теста информация, поступающая со всех датчиков, обрабатывается компьютером и отображается на дисплее в режиме реального времени.

Технические характеристики прибора:

- диапазон нагрузки –  $(10 - 30 \cdot 10^3)$  мН;
- разрешение по нагрузке – 0,1 мН;
- сила трения –  $(10 - 30 \cdot 10^3)$  мН;
- разрешение по силе трения – 0,15 мН;
- глубина проникновения индентора – 1000 мкм;
- разрешение по глубине – 1,5 нм;
- рабочая область стола –  $75 \times 75$  мм;
- скорость нанесения царапины –  $(0,1 - 20)$  мм/мин;
- объективы микроскопа – 50х, 200х, 1000х.

## **2.10 Вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС)**

Возможности получения сведений о составе внешнего атомного слоя твердого тела значительно расширились в связи с разработкой и усовершенствованием метода ВИМС и других методов. Методы исследования способны анализировать саму поверхность. Основная информация о составе

материала поступает уже из его приповерхностной области (толщиной порядка  $10 \text{ \AA}$ ). Чувствительность методов должна быть достаточной для обнаружения малых долей моноатомного слоя большинства элементов. Взаимодействие быстрых ионов с твердым телом приводит к выбиванию атомов и молекул материала как в нейтральном, так и в заряженном состоянии. На таком явлении сравнительного эффективного образования заряженных частиц (вторичных ионов) и на принципе высокочувствительных масс-спектрометрических измерений и основан метод ВИМС. У него имеются свои недостатки, но только он один дает столь широкие возможности исследования и поверхности, и объема твердого тела в одном приборе. Наиболее важными его характерными особенностями являются очень низкий порог чувствительности для большинства элементов (меньше  $10^{-4}$  моноатомного слоя), измерение профилей концентрации малых долей примесей с разрешением по глубине меньше  $50 \text{ \AA}$ , разрешение по поверхности порядка микрометра, возможность изотопического анализа и обнаружение элементов с малыми атомными номерами (H, Li, Be и т. д.). Все это вызывает повышенный интерес к данному методу. Метод вторично-ионной масс-спектрометрии – один из физических методов, применяющийся для исследования твердых тел. В нем исследуются практически все элементы периодической системы Менделеева. Он основан на идентификации вторичных ионов элементов, входящих в состав исследуемого вещества. Для диссертационной работы при выборе методов исследования элементного состава одним из важных критериев было получение информации как с приповерхностных слоев покрытий, так и с глубины. Кроме того, с помощью метода вторичной ионной масс-спектрометрии были получены профили распределения вторичных ионов основных элементов, входящих в состав покрытия.

Установка ВИМС состоит из четырех основных блоков: источника первичных ионов и системы формирования пучка, держателя образца и вытягивающей вторичные ионы линзы, масс-спектрометра для анализа вторичных частиц по отношению массы к заряду ( $m/e$ ) и высокочувствительной системы регистрации ионов. Для получения первичных ионов в большинстве установок



используются газоразрядные или плазменные источники. Совместно с соответствующей системой формирования и транспортировки пучка эти источники обеспечивают широкие пределы скорости распыления поверхности – от  $10^{-5}$  до  $10^3$  Å/с. Разделение вторичных частиц по  $m/e$  производится либо магнитными, либо квадрупольными анализаторами. Наиболее широко распространенным анализатором в установках ВИМС, очень удобным при анализе состава образцов и обнаружении малых количеств (следов) элементов в них, является магнитный спектрометр с двойной фокусировкой (в котором осуществляется анализ по энергии и по импульсу), что связано с его высокой чувствительностью к относительному содержанию. Для таких многоступенчатых магнитных спектрометров фоновый сигнал, возникающий из-за хвостов основных пиков материала матрицы (рассеяние стенками, на атомах газа и т. д.), может быть сведен к уровню менее  $10^{-9}$  для общего фона и всего  $10^{-6}$  для масс, близких к основному пику. Все же в отдельных конкретных случаях более практичным может оказаться менее дорогой квадрупольный анализатор. Весь эксперимент осуществляется в режиме сверхвысокого вакуума. Примером такого прибора служит ВИМС на основе времяпролетного спектрометра, ION ToF-SIMS-5 GmbH, Münster (Germany). На рисунке 2.7 представлена фотография установки времяпролетного вторично-ионного масс-спектрометра ION ToF-SIMS-5 GmbH, Münster (Germany) [95].



Рисунок 2.7 – Фотография установки вторично-ионного масс-спектрометра ION ToF-SIMS-5 GmbH, Münster (Germany)

Технические характеристики прибора представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Технические характеристики прибора

Тип ВИМС	Статический
Диапазон масс	1–10000 а.е.м.
Разрешение по массе	> 14000 м/дм
Источники ионов	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>
Ускоряющее напряжение	250–2000 В
Анализатор	Времяпролетный масс-анализатор
Ускоряющее напряжение анализатора	30 кВ
Латеральное разрешение	~ 80 нм
Разрешение по глубине	от 0,5 Å
Предел обнаружения бора (В) в кремнии (Si)	10 <sup>16</sup> ат./см <sup>3</sup>
Предел обнаружения фосфора (Р) в кремнии (Si)	10 <sup>15</sup> ат./см <sup>3</sup>

Исследуемый образец бомбардируется пучком ионов аргона с энергией 4,5 кэВ плотностью тока 10 мкА/см<sup>2</sup>, площадь сечения с поверхностью составляет 2,5 мм<sup>2</sup>. Первичные ионы аргона выбивают вторичные ионы с поверхности исследуемого образца. Скорость распыления примерно 0,03 нм/с. Затем они попадают в масс-анализатор, где происходит разделение по отношению массы к заряду. После чего вторичные ионы попадают в детектор, где определяется их интенсивность тока с последующей подачей автоматической регистрации на компьютер для дальнейшей обработки информации об исследуемом веществе [96, 97, 98, 99, 100,101]. Используя известные данные о массах ионов, коэффициентах элементной чувствительности, можно выполнить качественный и количественный анализ исследуемого вещества. Напряжение анодов ионного источника составляло 4 кВ, напряжение на образцах 150 В, напряжение ускоряющего электрода ионно-электронного преобразователя минус 2,1 кВ, предельный вакуум анализатора 6,5×10<sup>-3</sup> Па.

### ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ПИИИ $Ti_n^+$ НА СВОЙСТВА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВА Zr-1%Nb

ПИИИ осуществлялась при следующих параметрах: частота следования импульсов –  $10^5$  имп./с; длительность импульса – 5 мкс; плотность тока на мишени – 5 мА/см<sup>2</sup>. Остальные параметры приведены в таблице 2.2.

В рамках диссертационной работы после ПИИИ и ВДО проведены исследования структуры (методом рентгенофазового анализа РФА), морфологии поверхности методами СЭМ и АСМ, послойное распределение элементов в модифицированном слое (методами оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда и ВИМС), скорости сорбции водорода (методом Сивертса).

В настоящей главе описаны экспериментальные результаты модификации и изменения скорости сорбции водорода системой  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  поверхности образцов в результате плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана.

При этом интерпретация результатов исследований дана с позиций представлений о плазме вакуумного дугового разряда (ВДР) как преимущественно кластерной плазме. Такой подход оправдан двумя обстоятельствами. Во-первых, массовый состав плазмы ВДР в настоящее время не исследован. Во-вторых, обширная литература, посвященная исследованиям кластерной плазмы и катодного пятна, в котором формируется плазма ВДР [110–125], указывает, что массовый состав этой плазмы не сильно отличается от плазмы дугового разряда не в вакуумных условиях, которая, как известно, является кластерной плазмой [113].

Вопрос о массовом составе плазмы ВДР в настоящее время не решен, поскольку его решение сопряжено с большими экспериментальными трудностями. В печати можно встретить сообщения о масс-спектрометрических исследованиях состава плазмы ВДР, но они ограничиваются обнаружением только 2-х и 3-х атомных однозарядных кластеров. Для обнаружения кластеров с большим числом атомов нужны соответствующие масс-спектрометры. Например, чтобы обнаружить 10-атиомный кластер  $Ti-48$  (48 а.е.м.), нужно, чтобы масс-

спектрометр был способен фиксировать массу 480 а.е.м. Современные лабораторные масс-спектрометры, как правило, ограничиваются возможностью регистрации на уровне 250–400 а.е.м. Можно использовать оптические методы, но высокие температуры в области горения плазмы ВДР, ее ограниченный объем и высокий вакуум требуют (как, впрочем, и масс-спектрометрия) создания отдельной, дорогостоящей установки под эту задачу.

### 3.1 Подготовка образцов и методы исследования

Для исследований были подготовлены образцы циркониевого сплава Zr-1%Nb. Поверхность образцов была предварительно отшлифована до средней высоты шероховатостей 0,03 мкм (по данным профилометра Waveline 20). Дополнительная очистка поверхности проводилась непосредственно в камере установки перед нанесением покрытия, бомбардировкой ионами аргона, генерируемыми вакуумно-дуговым испарителем и ускоряемыми за счет подачи высокого напряжения смещения.

Ионно-иммерсионная имплантация титана в сплав Zr-1%Nb и нанесение покрытий TiN на имплантированный титаном сплав Zr-1%Nb производились на установке «Радуга-спектр» отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета.

Для реализации исследуемого метода в установке использовался вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром. На момент нанесения покрытия предельное остаточное давление в камере составляло  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Па, откачка безмасляная. В качестве материала для катода был использован титан марки ТПЧ (99,99 %). Частота следования импульсов при подаче смещения на подложку составила 100 Гц. Режим нанесения нитрида титана и ионной очистки представлен в таблице 2.2.

Анализ распределения элементов по толщине покрытия проводился посредством метода оптической эмиссионной спектрометрии плазмы тлеющего разряда на установке GD-Profilier 2. Рентгеноструктурный анализ проводился на

дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$ ) в режиме асимметричной съемки, угол падения составлял  $\theta=2^\circ$ . Сорбция водорода проводилась методом Сиверта с использованием автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller.

### 3.2 Результаты исследования структуры приповерхностного слоя и морфологии поверхности после ПИИИ $\text{Ti}_n^+$ в $\text{Zr-1\%Nb}$

#### 3.2.1 Фазовый состав приповерхностного слоя

На рисунке 3.1 представлены рентгенограммы образцов до и после насыщения водородом. Насыщение водородом проводилось методом Сиверта. Концентрации водорода в каждом из образцов, измеренные анализатором водорода RHEN 602, представлены в таблице 3.1.

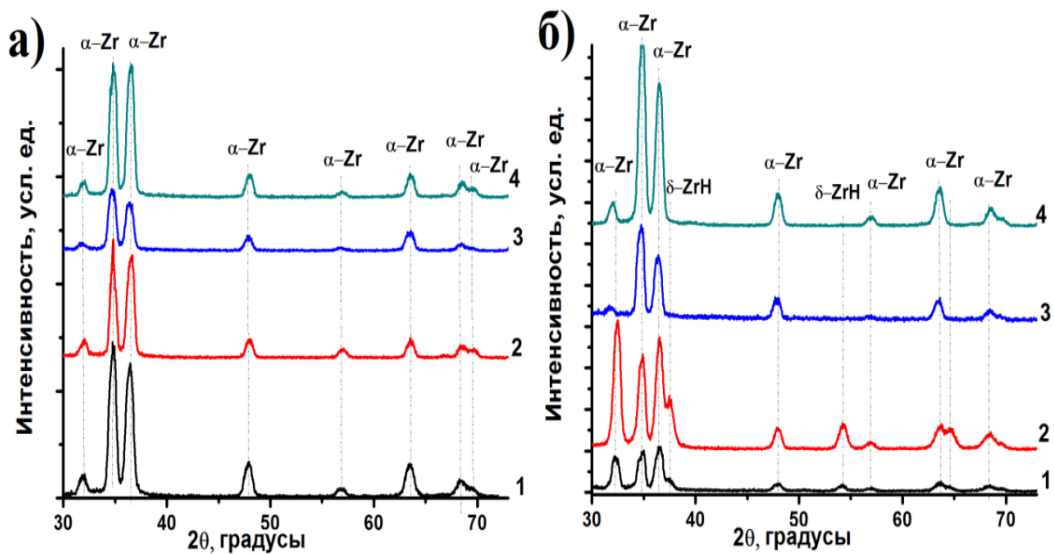


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы до (а) и после (б) насыщения водородом, рентгенограммы 1 – исходный образец; 2–4 – после ПИИИ при смещении на образце 1500 В, в течение времени, мин: 2 – 5, 3 – 15, 4 – 3

После ПИИИ титана до наводороживания обнаружены фазы  $\alpha\text{-Zr}$ . Фазы  $\alpha\text{-Ti}$  обнаружены только при имплантации в течение 15 мин при 500 В.

Фазы  $\alpha\text{-Ti}$  не обнаружены в других образцах, возможно, из-за того, что титан находится в растворенном состоянии или чувствительность прибора не позволяет определить титан с полученными концентрациями в модифицированных образцах

при данных режимах имплантации, несмотря на малоугловой режим съемки рентгенограмм (метод скользящего пучка).

После насыщения водородом в исходном образце Zr-1%Nb и модифицированном в течение 5 мин при 1500 В обнаружены фазы гидрида  $\delta$ -Zr. Концентрация водорода в данных образцах наибольшая.

В таблице 3.1 представлены результаты содержания фазы, отношение параметров решетки  $c/a$ , а также концентрация H. После имплантации титана при разном напряжении смещения и разном времени имплантации до насыщения водородом наблюдается изменение отношения интенсивностей рефлексов  $\alpha$ -Zr. Это свидетельствует об изменении параметров кристаллической решетки, появлении микронапряжений, связанных с интенсивной бомбардировкой кристаллической решетки ионами титана.

Таблица 3.1 – Концентрация водорода в Zr-1%Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом

Образец	$C_H$ , ppm После ПИИИ	Образец	$C_H$ , ppm После ПИИИ
Исходный Zr	1110±30	Исходный Zr	1110±30
15 мин 500 В	260±12	5 мин 1500 В	1390±40
15 мин 1000В	215±10	15 мин 1500В	295±14
15 мин 1500 В	295±14	30 мин 1500 В	180±10

В таблице 3.2 приведены результаты исследования фазового состава образцов после ПИИИ титана при энергии смещения на имплантируемом образце 1500 В при разном времени имплантации, а также после насыщения водородом имплантированных указанным образом образцов.

Из таблицы видно, что ПИИИ титана не проявляются в виде фаз титана, по-видимому, в силу малой толщины имплантированного слоя. Вместе с тем, насыщение водородом приводит к формированию гидридных фаз циркония в

исходном (не имплантированном) образце и образце с малым временем имплантации (5 мин).

Таблица 3.2 – Содержание фаз и параметры решетки сплава циркония Zr-1%Nb до и после ПИИИ титана при напряжении смещения 1500 В и насыщения водородом

Образец	До насыщения водородом			После насыщения водородом			
	Фаза	Содержание фаз, %	<i>c/a</i>	Фаза	Содержание фаз, %	$C_H$ , ppm	<i>c/a</i>
Zr	$\alpha$ -Zr	100	1,590	Zr (hcp)	76,8	1110	1,597
				ZrH <sub>1.66</sub> (fcc)	23,2	$\pm 30$	–
5 мин	$\alpha$ -Zr	100	1,595	Zr (hcp)	39,4	1390	1,595
				ZrH <sub>1.66</sub> (fcc)	60,6	$\pm 40$	–
15 мин	$\alpha$ -Zr	100	1,593	Zr (hcp)	100	295 $\pm$ 14	1,593
30 мин	$\alpha$ -Zr	100	1,593	Zr (hcp)	100	180 $\pm$ 10	1,593

В образцах со временем имплантации 15 и 30 минут гидридные фазы не обнаруживаются, по-видимому, по причине малой концентрации введенного водорода, как видно из предпоследнего (слева направо) столбца таблицы.

### 3.2.2 Элементный состав приповерхностного слоя после ПИИИ титана и насыщения водородом

Для исследования элементного состава после различных этапов технологии формирования (ПИИИ, ВДО) системы TiN/Ti/Zr-1%Nb в настоящей диссертации использовались методы оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда (ОСПТР), вторичной ионной масс-спектрометрии, энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДРА), Оже-электронная спектроскопия (ОЭС).

*Исследования методом ОСПТР*

В качестве примера спектров, полученных методом ОСПТР, на рисунке 3.2 представлены профили распределения элементов в Zr-1%Nb до и после ПИИИ титана и насыщения водородом (насыщение водородом проводили методом Сивертса, сведения о насыщении см. в таблице 3.2).

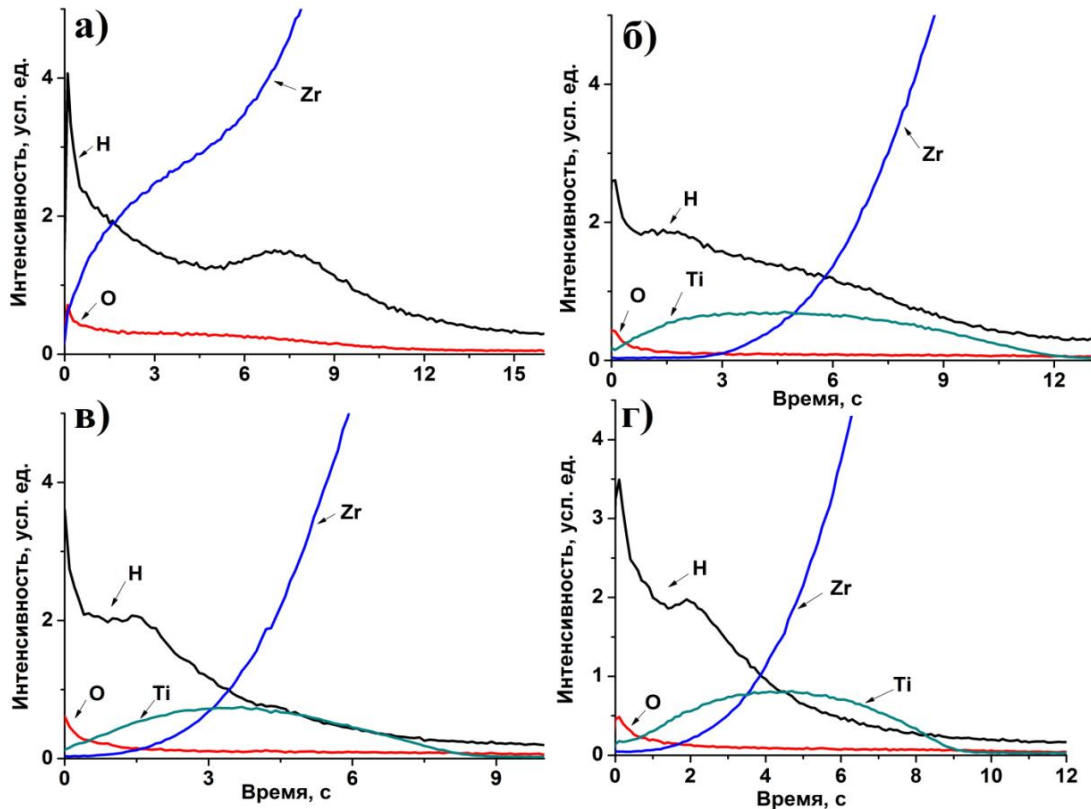


Рисунок 3.2 – Профили распределения элементов по глубине после насыщения водородом: а) исходный Zr-1%Nb в состоянии поставки и после имплантации Ti в течение 15 мин при напряжении смещения: б) 500 В, в) 1000 В, г) 1500 В

В исходном образце водород преимущественно распределен неравномерно по образцу, в основном в приповерхностной области. Данное распределение может быть связано с формированием тонкой окисной пленки, при этом видно, что на поверхности образцов присутствует кислород.

После ПИИИ титана водород преимущественно накапливается в слое, подвергнутом модификации титаном. Наблюдается снижение интенсивности сорбированного водорода с увеличением времени анализа. После ПИИИ при напряжении смещения 500 В образуется тонкая пленка титана (рисунок 3.2б).



Титан обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к водороду [102]. При напряжении смещения 1000 В 15 мин водород накапливается в модифицированном слое. При 1500 В 15 мин водород не диффундирует за пределы модифицированного слоя, несмотря на высокую шероховатость и относительно высокую концентрацию Н по сравнению с другими модифицированными образцами.

Ниже будет приведен ряд недостатков метода ОСПТР, приводящих к искажению профилей, особенно при исследовании профилей основных элементов покрытий и тонких пленок. Там же будут приведены более приемлемые, на наш взгляд, профили ВИМС для титана и циркония.

### Исследования методом ЭДРА

Цирконий быстро окисляется в атмосфере с образованием  $ZrO_2$ . О наличии оксидной пленки на поверхности образцов циркония свидетельствует энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДРА). Результаты представлены в таблице 3.3. Анализ проводили при ускоряющем напряжении 10 кэВ. Из результатов видно, что в приповерхностном слое содержатся О, Ar, Ti и Zr. У образцов после имплантации титана также наблюдается наличие кислорода в приповерхностном слое, несмотря на то что данные образцы проходили очистку в плазме аргона. В таком случае толщина оксидной пленки в данных образцах должна быть ниже, но при этом массовое содержание кислорода практически равно или выше массового содержания в исходном образце. Это, возможно, связано с образованием оксидов титана и циркония из-за «захвата» кислорода из остаточной вакуумной атмосферы. Наличие  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  после ПИИ титана в цирконии было показано в [103]. Цирконий очень быстро окисляется в атмосфере ( $ZrO_2$ ), при этом скорость окисления зависит от температуры поверхности [104]. Также наблюдается увеличение концентрации титана с увеличением времени имплантации. При этом у образцов со временем имплантации 15 и 30 мин массовое содержание титана отличается менее чем на 2 %.

Таблица 3.3 – Концентрации элементов в приповерхностном слое сплава Zr-1%Nb после имплантации титана при потенциале смещения, подаваемом на образец, 1500 В (по данным ЭДРА)

Элементы	5 мин, Wt%	15 мин, Wt%	30 мин, Wt%	Исходный, Wt%
O	7,49±0,17	6,34±0,18	8,11±0,27	6,49±0,20
Ar	0,40±0,07	1,31±0,08	1,01±0,01	
Ti	7,56±0,18	33,88±0,30	35,01±0,42	
Zr	83,99±0,41	56,30±0,37	51,72±0,05	93,16±0,21

На рисунке 3.3 представлены результаты распределения титана по глубине в зависимости от времени имплантации. Глубина проникновения ионов титана в сплав Zr-1%Nb и интенсивность в максимуме профилей увеличивается с увеличением времени имплантации титана и составляет ~ 130 нм для 5 мин, ~ 200 нм для 15 мин и ~ 300 нм для 30 мин. Сдвиг и более пологий спад профилей к большим глубинам при 30 мин связан, по-видимому, с ускорением диффузии титана при повышении температуры образца за счет более длительного нагрева первичными ионами.

#### Исследования методом ВИМС

Одним из недостатков метода ОСПТР, как и других методов, основанных на ионном распылении, при проведении послойного анализа неоднородных образцов является избирательность травления неоднородностей. В случае ОСПТР (в отличие от ВИМС) этот недостаток усугубляется еще и малой энергией ионов в плазме тлеющего разряда. Поэтому профили концентрации получаются весьма искаженными. Среди специалистов по методам такого рода анализа это называют «эффектом ионного перемешивания». Еще одним эффектом, приводящим к искажению профилей, является эффект кратера. Он заключается в «засветке» детектора ионами (в случае ВИМС) или фотонами, вылетающими из атомов, распыленных со стенок кратера (в случае ОСПТР). Наименее подвержены этим искажениям современные установки ВИМС, в которых специально подбираются

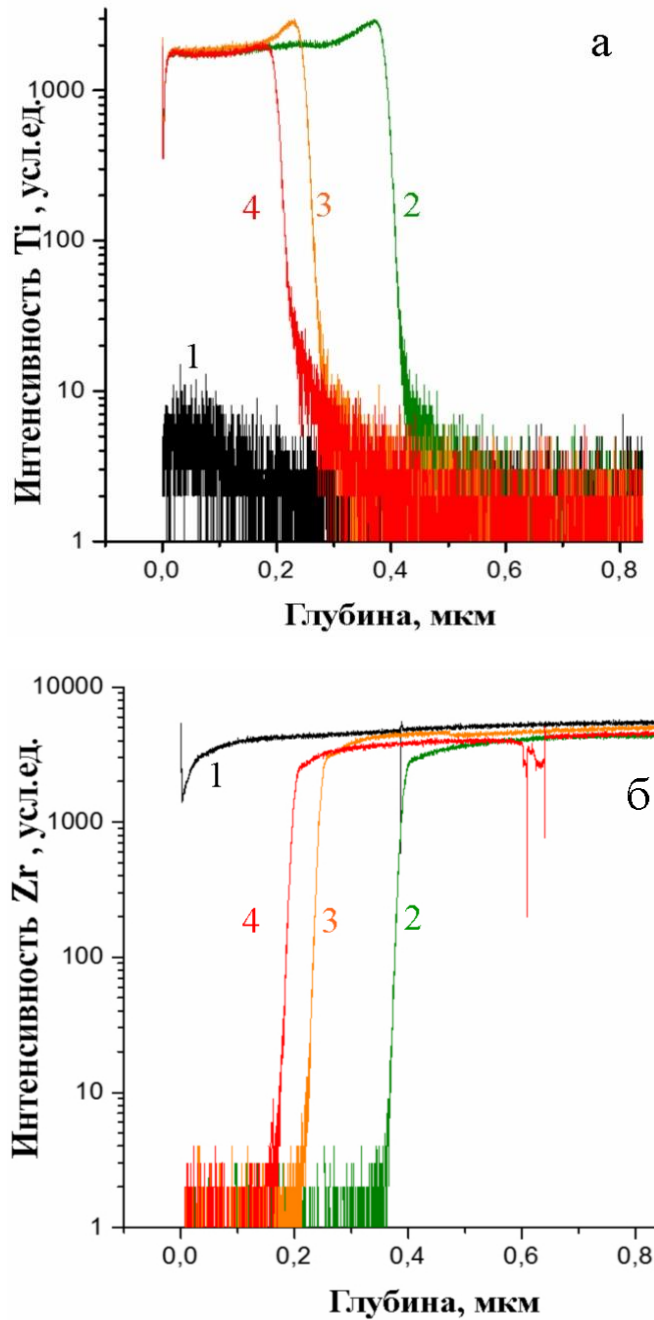


Рисунок 3.3 – ВИМС профили распределения Ti (а) и Zr (б) в образцах циркония после ПИИИ титана при разных потенциалах смещения: 1) blank, 2) 1000 В, 3) 1250 В, 4) 1500 В

Кривая 1 на рисунке означает некий специально созданный сигнал с детектора вторичных ионов, необходимый оператору для настройки и контроля работы установки.

а

типы ионов в пучке и отбор вторичных ионов осуществляется только со дна кратера с помощью специальной ионной оптики. Причем распыление и измерение масс-спектра выполняются разными ионными пучками в разных режимах: в динамическом – распыление, в статическом – измерение. Примером такого прибора служит ВИМС на основе времяпролетного спектрометра, ION ToF-SIMS-5 GmbH, Münster (Germany). Именно на таком приборе в Институте общей физики Венского технологического университета (Австрия) во время стажировки там одного из магистрантов Томского политехнического университета получены результаты, представленные на рисунке 3.3. Заметим, потенциалы смещения на образцах при ПИИИ, указанные в подрисуночной подписи, были выбраны не случайно, а после анализа данных по морфологии поверхности, представленных в

б

Основной интерес представляет поведение профилей имплантированного титана. Видно, что они начинаются от поверхности, что они примерно одинаковой интенсивности и что два из них (при меньших значениях потенциала смещения) значительно поднимаются перед тем, как решительно пойти на снижение. Таким образом, получается, что чем меньше потенциал смещения (ускоряющая энергия), тем больше глубина проникновения титана и величина его накопления в глубине. Такое поведение профилей совершенно не характерно для имплантации одноатомных ионов, профили которых показывают максимальное накопление на глубинах, соответствующих средней длине пробега ионов.

Поведение же профилей, показанных на рисунке 3.3, можно объяснить только имплантацией кластеров (точнее, взаимодействием кластеров с поверхностью), причем чем больше потенциал смещения на имплантируемом образце (кинетическая энергия кластера) смещения, тем тяжелее (с большим числом атомов) кластер. Следовательно, тем на меньшую глубину в образец он может проникнуть. В следующем подразделе (3.2.3) это утверждение обсуждается более подробно, вместе с теоретическим обоснованием возможности формирования кластеров в обсуждаемых здесь условиях.

### **3.2.3 Морфология поверхности после ПИИИ**

Для исследования особенностей морфологии поверхности использовались методы СЭМ и АСМ.

#### *Исследования методом СЭМ*

Исследования морфологии поверхности циркониевого сплава Zr-1%Nb после имплантации титана представлены на рисунках 3.4 и 3.5. На поверхности видны следы от шлифовки образцов. Наблюдается наличие микрокапельной фракции, что характерно для вакуумно-дугового испарения. После имплантации титана в цирконий с увеличением напряжения смещения, подаваемого на образец, количество и размер микрокапель возрастает. Микрокапли имеют сферическую

форму. Несмотря на использование плазменного фильтра, микрокапли проходят через систему коаксиальных цилиндров. Это может быть связано с двумя процессами. Во-первых, скорость микрокапель ниже скорости ионов плазмы, в результате многочисленное столкновение ионов с микрокаплями приводит к их ионизации [105]. Это становится причиной того, что положительно заряженные микрокапли отклоняются от положительно заряженного фильтра, проходя его и осаждаются на поверхности подложки. Во-вторых, микрокапли могут захватывать электроны из плазмы и, соответственно, приобретать отрицательный заряд. В этом случае микрокапли отклоняются магнитным полем катушек плазменного фильтра. В результате одновременного протекания этих двух процессов плотность микрокапельной фракции на поверхности подложки будет зависеть от напряжения смещения и времени имплантации. С увеличением времени имплантации количество микрокапель, прошедших плазменный фильтр, увеличивается.

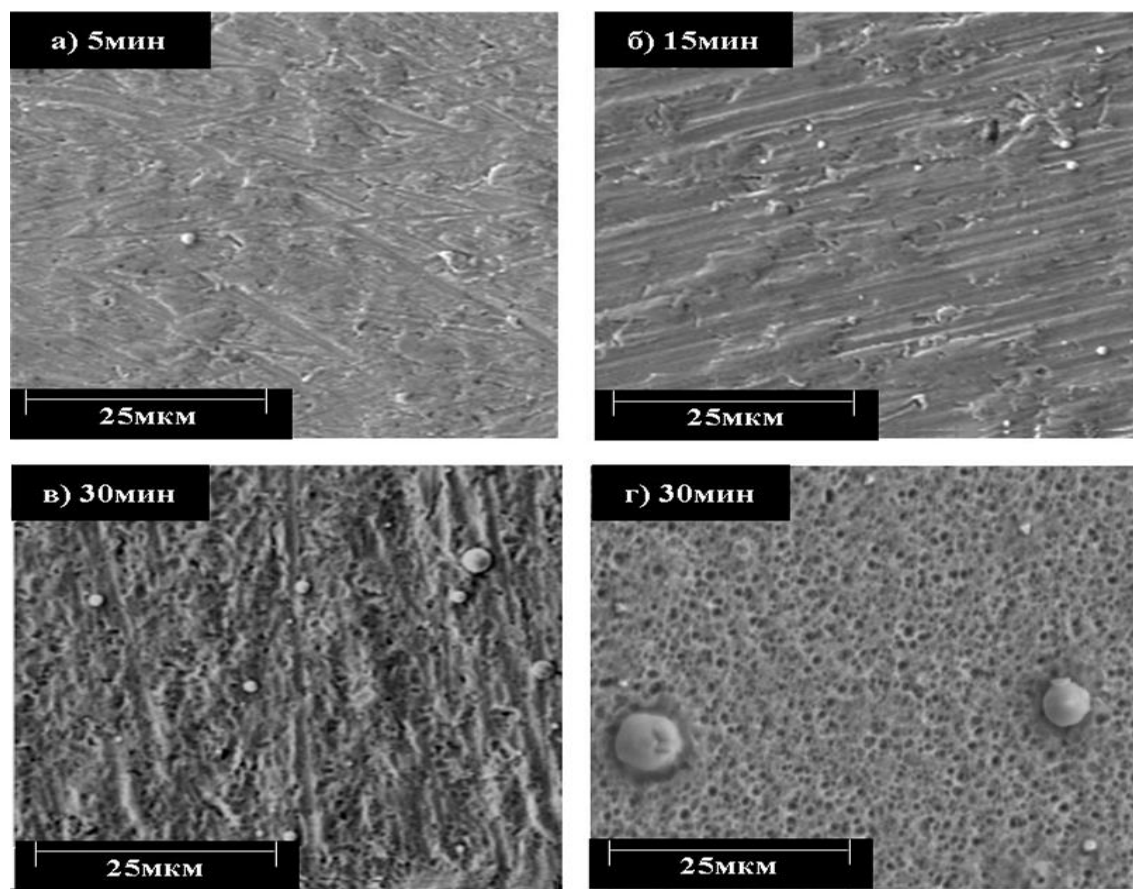


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображения поверхностей после ПИИИ титана: поверхность Zr-1%Nb после ПИИИ  $Ti_n^+$  при напряжении смещения  $-1500$  В в

течение времени  $t$ , мин: а) 5, б) 15, в) 30; г) поверхность нержавеющей стали при напряжении смещения  $-2000$  В,  $t = 30$  мин

Для образцов со временем имплантации 15 и 30 мин количество и размер микрокапель существенно не отличается, что, скорее всего, связано с ионным распылением микрочастиц ускоренными ионами. На рисунке 3.4 представлены полученные методом сканирующей электронной микроскопии изображения поверхностей сплава Zr-1%Nb после ПИИИ титана из плазмы ВДР, в зависимости от времени облучения при смещении на образцах  $-1500$  и  $-2000$  В. Видно, в частности, после времени облучения больше, чем 15 мин, на поверхности как сплава Э110, так и нержавеющей стали наблюдаются кратеры. Ранее [105, 106, 107] нами было установлено, что при смещениях ниже  $-1000$  В кратеров не наблюдается. В работе [82] показано, что при величине смещения на образце меньше  $-1000$  В кратеров не наблюдается. Изучению кратеров и связанных с ними процессов будет посвящена почти вся оставшаяся часть настоящего раздела.

СЭМ изображения образцов с высоким разрешением показывают, что микроструктура поверхности изменяется с увеличением времени имплантации от относительно до компактных агрегатов зерен со средним размером 50–100 нм для образца, модифицированного при времени имплантации 15 и 30 мин (см. рисунок 3.4 в [82]). Под действием бомбардировки осаждаемого покрытия ионами вакуумно-дуговой плазмы в покрытии возникают напряжения сжатия, под действием которых поверхность осаждаемого покрытия приобретает зернистую структуру [108, 109]. Размеры этих зерен зависят как от химического и фазового состава формируемого покрытия, так и от энергии бомбардирующих частиц, определяющих уровень остаточных напряжений в покрытии [111].

### Шероховатость

Стандартные значения таких параметров, как средняя арифметическая шероховатость ( $R_a$ ), средняя шероховатость по площади ( $R_q$ ), и гистограмма распределения шероховатости были рассчитаны в программе JPKSPM

Data Processing при обработке АСМ результатов (см. ниже). Данные результаты представлены в таблице 3.2. Шероховатость образца со временем имплантации 5 мин ниже, чем у исходного образца. Это, возможно, связано с тем, что исходный образец циркония не проходил отчистку в плазме аргона. У образцов 15 и 30 мин наблюдается увеличение шероховатости, которое связано с интенсивной ионной бомбардировкой поверхности, приводящей к распылению поверхности. Соответственно при более длительном времени имплантации распыление (травление) поверхности больше, следовательно, шероховатость выше. В данном случае при 30 мин значение шероховатости  $R_q$  наибольшее и примерно в 2 раза выше, чем у исходного образца. Образование компактных агрегатов зерен и наличие микрокапельной фракции также повышают шероховатость образцов при времени имплантации 15 и 30 мин.

Проявляющаяся в таблице 3.2 закономерность увеличения шероховатостей с увеличением временем ПИИИ очевидным образом объясняется описанными выше эффектами, показанными на рисунке 3.4.

Таблица 3.4 – Средняя арифметическая ( $R_a$ ) и средняя по площади ( $R_q$ ) шероховатости

Образец	$R_a$ , нм	$R_q$ , нм
Исходный	60	76
5 мин	57	67
15 мин	73	89
30 мин	98	145

#### Исследования методом АСМ

На рисунке 3.5 демонстрируются результаты измерения параметров (глубины и ширины) кратеров, возникающих на поверхности Zr-1%Nb после ПИИИ Ti. Изображения получены методом атомно-силовой микроскопии в Институте общей физики Венского технологического университета. На рисунке 3.5а

показано изображение поверхности, полученное на АСМ «MFP 3D, Asylum Research, CA». Черточками с цифрами 1–3 обозначены направления, вдоль которых осуществлялось профилирование 3-х кратеров на поверхности стали кантилевером АСМ в контактном режиме. На рисунке 3.5б показаны три соответствующих профиля и стрелками, показаны измеренные глубины. Тщательные измерения параметров профилей дают средние по 3-м профилям значения ширины на половине высоты  $\sim 100$  нм, а среднюю глубину  $\sim 20$  нм. В [112] отмечено, что форма кратеров при больших (более 10 кэВ/атом) энергиях кластеров может быть такой же, как при ударе метеоритов о поверхность планеты. В нашем случае (рисунок 3.5б) их форма напоминает воронку от взрыва снаряда, с несравнимо меньшими глубинами, чем в [111].

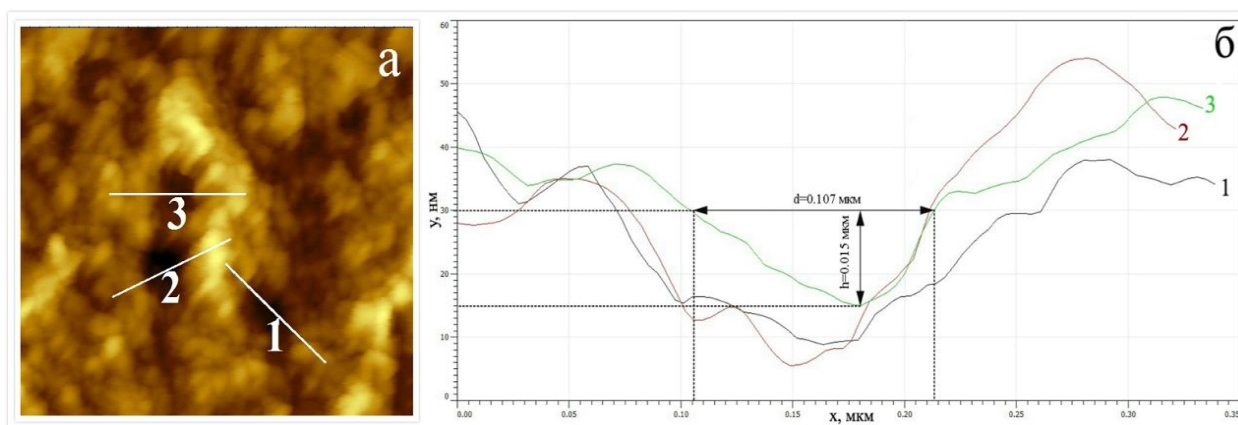


Рисунок 3.5 – АСМ-изображения поверхности сплава  $Zr-1\%Nb$  после ПИИИ  $Ti_n^+$  (а) и глубинные профили трех кратеров (б), пронумерованных в центре изображения (Нумерация кривых соответствует нумерации кратеров.)

Перечислим представленные выше (в том числе в виде ссылок) закономерности, которые, на наш взгляд, соответствуют картине модификации поверхности, которая будет представлена ниже в настоящем разделе: образование кратеров по поверхности при ПИИИ, число которых возрастает при увеличении потенциала смещения на образцах и времени облучения, измеренные параметры кратеров, в целом, не противоречат форме кратеров, получаемых при их создании тепловыми пиками, возникающими вследствие взаимодействия кластеров (полученных различными методами и с различными энергиями) с поверхностью



[111], в процессе ПИИИ в сплав циркония на поверхности сплава нарастает пленка титана (рисунок 3.3) (ее используют как подслоя для улучшения адгезии при нанесении более сложных пленок, например, TiN, как в нашем случае), при этом толщина пленки (подслоя, если вслед за этим осаждается более сложная пленка [82]) тем меньше, чем больше потенциал смещения на образце (т. е. энергия частиц, вызывающих рост пленки).

Прежде чем дать интерпретацию полученным в настоящем разделе экспериментальным результатам и сформулировать выводы, обратимся к некоторым их теоретическим предпосылкам.

**Теоретические предпосылки интерпретации результатов исследований, представленных в разделе 3.2**

Будем исходить из того, что представленные выше в настоящем разделе экспериментальные результаты являются следствием взаимодействия ускоренных заряженных кластеров с поверхностью. В связи с тем, что кластер представляет собой агломерат атомов или молекул со слабой связью между составляющими, кластер-ион, в плане взаимодействия с поверхностью, принципиально отличается от одноатомного иона [113]. Кластеры генерируют множественные столкновения с атомами образца при пересечении поверхности. Это, в свою очередь, сильно влияет как на динамику кластера, так и на последующие явления релаксации. Высокая плотность энергии при этом приводит к снижению энергетического порога, необходимого для проникновения компонентов кластера в материал.

В работах [109, 114, 115, 116] найдено, что в начале воздействия импульс, передаваемый мишени от кластера, в первые  $10^{-13}$ – $10^{-12}$  с вызывают локальное сжатие и увеличение температуры. Локальное давление при этом достигает уровня Гпа, а температура  $\sim 10^4$ – $10^5$  К. В соответствии с [109], необходимым условием возникновения такого теплового пика является величина энергии столкновения с поверхностью, приходящаяся на 1 атом в кластере, которая должна быть равна  $10$ – $10^3$  эВ, и число атомов в кластере больше 100. При наших максимальных ускоряющих энергиях 1500–2000 эВ, при числе атомов в кластере

100 получим энергию столкновения на один атом в кластере 15–20 эВ, т. е. условия возникновения теплового пика даже для однозарядных кластеров, состоящих из 100 атомов, в нашем эксперименте, вблизи нижнего предела энергии, выполнены. Заметим, что при меньших энергиях в разных комбинациях материалов «кластер – поверхность» возможно осаждение кластера на поверхность с его диссоциацией, «мягкая посадка» кластера как целого или частичное внедрение в поверхность целого кластера (см. [111]).

Обратимся теперь к возможности формирования кластеров в нашем эксперименте. Для этого приведем известные данные о катодной дуге, которая может быть описана как низковольтная сильноточная плазма дугового разряда между двумя металлическими электродами в вакууме. Плазма, необходимая для переноса тока между электродами, образуется на отдельных участках микронного размера (катодные пятна) на поверхности катода. Образование этих пятен связано с механизмом эмиссии электронов [109], а результирующая плазма над пятном характеризуется током в диапазоне  $\leq 10^{12}$  А/м<sup>2</sup> и плотностью  $\leq 10^{26}$  м<sup>-3</sup> [110, 117], температура в пятне может достигать 7000 К. Понятно, что сильный градиент давления вместе с локальными электрическими полями вызывают ускорение плазмы от поверхности катода. Заметим, что катодные пятна движутся по поверхности и время существования отдельного пятна  $\sim 100$  мсек. В [118] развивается так называемая «эктонная модель горячего пятна», истоки которой коренятся в работе [119]. Согласно этой модели, катодное пятно состоит из отдельных ячеек. Электрический ток, протекающий через ячейку, ограничен единицами ампер, а общий ток дуги (десятки, а то и сотни ампер) складывается из токов отдельных ячеек. Ячейки имеют пространственный размер, измеряемый микронами, а время жизни – десятки наносекунд. В процессе развития дугового разряда указанные ячейки превращаются в кратеры, поскольку металл в них плавится и вытесняется «давлением со стороны плазмы катодного пятна вакуумной дуги... Процесс вытеснения расплава, как правило, сопровождается формированием микроструй, которые затем распадаются на микрокапли» [117].

Все изложенное в настоящем разделе многократно подтверждено экспериментом и не подлежит сомнению.

Таким образом, описанные в настоящем разделе процессы не противоречат двум вариантам образования металлических кластеров вблизи катодного пятна:

V1 – кластеры образуются при распаде металлических микроструй (см. предыдущий абзац),

V2 – кластеры образуются при расширении облака испаренных атомов от катодного пятна, чему способствует наличие буферного газа (в нашем эксперименте – аргона). Следующий раздел посвящен интерпретации представленных выше экспериментальных результатов на основе гипотез V1 и V2.

Следует отметить также, что в потоке частиц из ВДР могут быть не только кластеры с числом атомов 100 при ускоряющем напряжении более 1500 В, как было обосновано выше, но и любые другие с числом атомов от 2 до 100 при этом же напряжении. В том числе так называемые магические кластеры, т. е. очень устойчивые по сравнению с другими. При напряжении меньше 1000 В для кластера со 100 атомами не будет выполняться условие создания теплового пика (величина кинетической энергии на один атом  $10-10^3$  эВ), к поверхности «могут добраться» кластеры меньших размеров.

Взаимодействию кластеров с поверхностью посвящено большое число работ (см. [107–110] и библиографию этих работ), в которых выявлены основные виды этого взаимодействия в зависимости от размера энергии кластера. Этих видов довольно много: начиная от посадки кластера на поверхность (при очень низкой энергии) и заканчивая созданием теплового пика, обидевшегося выше (при больших энергиях). Анализ опубликованных работ выявляет, что при наших энергиях и возможных размерах кластеров возможны 2 вида взаимодействия, схематически показанных на рисунке 3.б.

Рисунок 3.ба соответствует внедрению кластера практически как целого объекта. Для такого процесса, как ясно из сказанного выше, кинетическая энергия кластера должна быть меньше 10 эВ/атом. Но эта энергия должна быть все-таки достаточно высока, чтобы кластер вошел в первые слои твердого тела. Кроме того,

сам кластер должен обладать достаточно сильными связями между атомами, чтобы не разойтись при первых столкновениях атомов кластера с атомами поверхности. Таким условиям могут удовлетворять так называемые магические кластеры (условно говоря, некий аналог магических ядер).

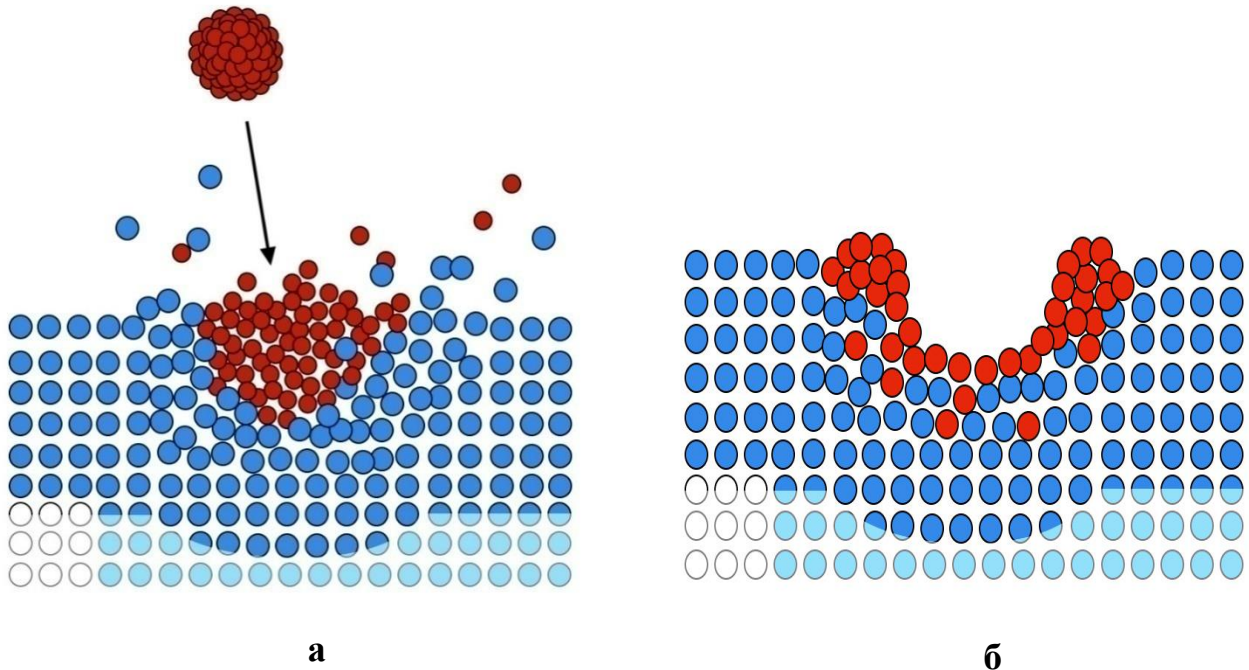


Рисунок 3.6 – Схематическое представление двух видов взаимодействия кластера с поверхностью: а – внедрение, б – создание кластера при развитии теплового пика

Рисунок 3.6б соответствует последствиям развития теплового пика, заканчивающегося тепловым взрывом и созданием кратера. При этом из кратера выбрасываются атомы как самого кластера, так и твердого тела. Часть тех и других атомов оседает на краях кратера по его периметру.

### Интерпретация результатов

Сформулируем полученные результаты в виде следующих трех пунктов.

1. Образование кратеров по поверхности при ПИИИ, число которых возрастает при увеличении потенциала смещения на образцах и времени облучения (т. е. существуют пороги этого эффекта: время > 15 мин, потенциал смещения > 1000 В).

2. Измеренные параметры кратеров, в целом, не противоречат форме кратеров, получаемых при их создании тепловыми пиками, возникающими вследствие взаимодействия кластеров (полученных различными методами и с различными энергиями) с поверхностью [112].
3. В процессе ПИИИ в сплав циркония на поверхности сплава нарастает пленка титана (ее используют как подслоя для улучшения адгезии при нанесении более сложных пленок, например, TiN), при этом толщина пленки (подслоя, если вслед за этим осаждается более сложная пленка) тем меньше, чем больше потенциал смещения на образце (т. е. энергия частиц, вызывающих рост пленки).

Указанная в п. 1 зависимость от величины потенциала смещения объясняется недостаточностью энергии у кластеров, необходимой для образования кратеров (т. е. кластеров с числом атомов около 100). Следующая из рисунка 3.4 зависимость от времени имплантации объясняется недостаточно высокой температурой мишени, до которой она разогревается за время, меньшее 15 мин. Обратная пропорциональность зависимости толщины пленки, нарастающей при ПИИИ от потенциала смещения (рисунок 3.6), объясняется увеличением вклада распыления поверхности путем формирования тепловых пиков при увеличении потенциала смещения.

### 3.2.4 Сорбция водорода

На рисунке 3.7 представлены зависимости содержания водорода от времени насыщения для образцов циркониевого сплава Zr-1%Nb после ПИИИ.

Графики образцов имеют близкий к линейному характер, что говорит о постоянной скорости поглощения водорода в течение времени наводороживания в одном измерении.

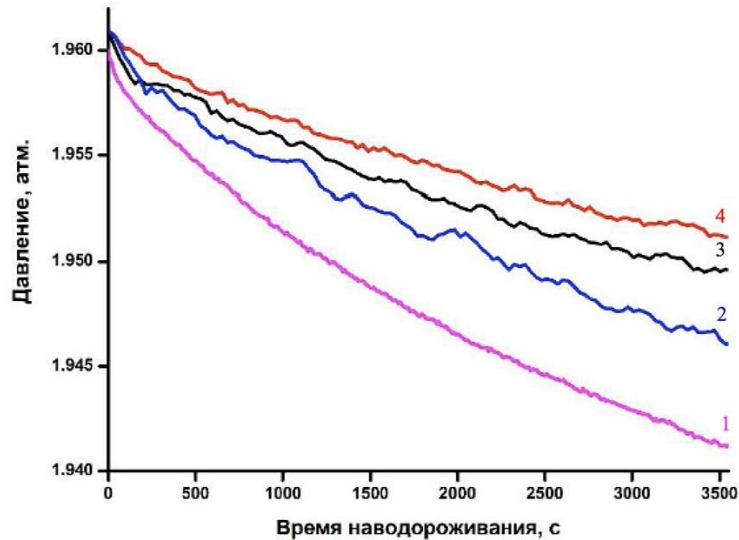


Рисунок 3.7 – Кинетические кривые падения давления в камере при наводороживании: 1) исходный, 2) –500 В, 3) –1000 В, 3) –1500 В

Уменьшение давления водорода в камере свидетельствует о процессе поглощения водорода образцами. Наклон кривых «давление-время» характеризует интенсивность поглощения водорода. Таким образом, можно рассчитать скорость сорбции водорода по следующей формуле:

$$q = \frac{V}{t * S} \frac{P_0 - P}{P} \quad (3.1)$$

где  $V$  – объем камеры ( $175 \text{ см}^3$ ),

$t$  – время наводороживания,

$S$  – площадь эффективной поверхности образцов,

$P$  и  $P_0$  – конечное и начальное давление соответственно.

Скорость сорбции и концентрация водорода образцов представлены в таблице 3.5.

Из таблицы 3.5 видно, что ПИИИ титана при потенциале смещения 1500 В приводит к уменьшению скорости сорбции водорода примерно в 2,4 раза, что в рамках приведенной выше интерпретации результатов профилей распределения титана (рисунок 3.3) и топографии поверхности (рисунки 3.4, 3.5) объясняется

созданием более плотного слоя титана на поверхности сплава Zr-1%Nb именно при такой величине потенциала смещения.

Таблица 3.5 – Скорость сорбции и концентрация водорода

Образец	Концентрация водорода $C_H$ , ppm (образцы после ПИИИ)	Концентрация водорода $C_H$ , ppm (образцы после ПИИИ и насыщения водородом)	Скорость сорбции $q$ , $\times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ Н}^2 / (\text{с} \cdot \text{см}^2)$
Zr исходный	30	564	1,211
Zr_Ti 500 V	27	295	0,875
Zr_Ti 1000 V	25	260	0,625
Zr_Ti 1500 V	18	215	0,509

Другими словами, именно при таком потенциале смещения работают виды взаимодействия кластеров титана с поверхностью, представленные на рисунке 3.6.

### Выводы по главе 3

Изложенные в данной главе результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Выявлено, что в процессе ПИИИ титана в Zr-1%Nb с указанными параметрами в первые 15 минут происходит нарастание пленки титана, а затем распыление этой пленки, если потенциал смещения на подложке выше 1000 В, при этих же значениях времени облучения и потенциала смещения начинают наблюдаться кратеры. Другими словами, выявлены пороговые значения времени облучения и величины смещения на образце ( $t > 15$  мин,  $V > 1000$  В), при которых наблюдается включение нового механизма взаимодействия титана со сплавом. Это подтверждается литературными данными при ПИИИ других металлов в другие металлические поверхности.

2. Выполнены систематические исследования влияния плазменно-иммерсионной ионной имплантации и осаждения покрытий TiN из плазмы вакуумного дугового разряда на послойное распределение химических элементов, фазовый состав, структуру и морфологию приповерхностного слоя Zr-1%Nb.
3. Формирование промежуточного титанового слоя толщиной  $\sim 300$  нм на сплаве Zr-1%Nb можно интерпретировать как результат взаимодействия кластеров  $Ti_n^+$  ( $n \sim 10-100$ ) с поверхностью сплава.



## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$

В настоящей главе приводятся результаты исследования структурных, фазовых и химических особенностей приповерхностной области образцов. Параметры ПИИИ и ВДО указаны в таблице 2.2. Размеры образцов в виде пластин сплава Zr-1%Nb размером (как правило) 20×20×2 мм. Структура TiN/Ti формировалась на одной из отшлифованных и полированных поверхностей 20×20 мм. Насыщение водородом методом Сивертса проводилось в образцы, покрытые структурой TiN/Ti со всех сторон.

### 4.1 Фазовый состав приповерхностного слоя по результатам РФА

Изучение влияния потенциала смещения на образце при нанесении покрытий на фазовый состав покрытия проведено на дифрактометре XRD-7000 (производитель – Shimadzu, Япония). Рентгеновские дифрактограммы образцов циркониевого сплава после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий (системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ ) представлены на рисунке 4.1.

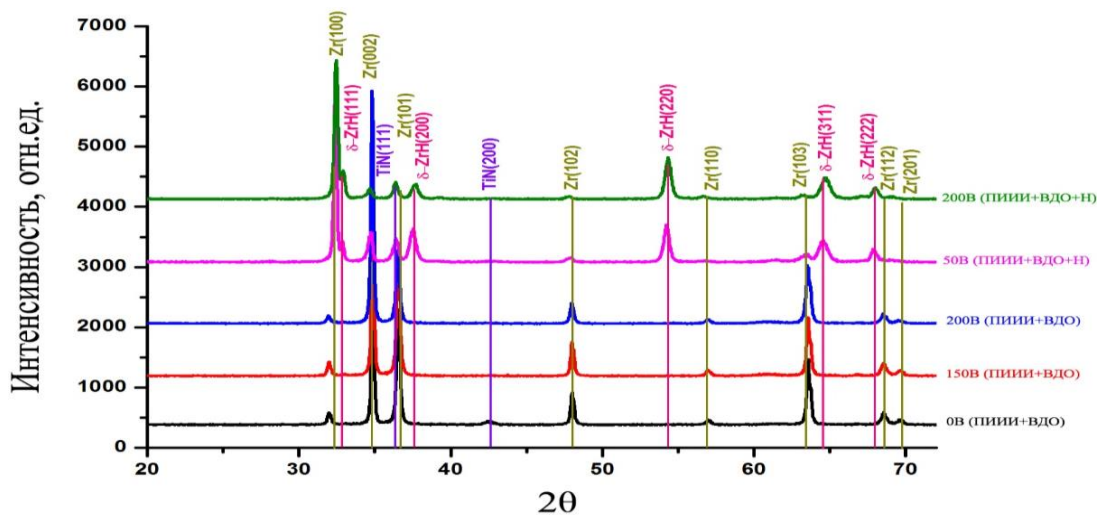


Рисунок 4.1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов циркониевого сплава после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий (системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ )

Справа у кривых на рисунке 4.1 числами указан потенциал смещения в вольтах (В), при котором осаждались покрытия. В скобках рядом с числами показана последовательность операций, проведенных на поверхности сплава Zr-1%Nb перед тем, как образец попал в дифрактометр. Так, запись Ti+TiN+H означает: ПИИИ (Ti) + ВДО (TiN) + насыщение водородом (H).

Из сравнения данных на рисунке от  $-0$  В до  $-200$  В для образцов после ПИИИ и нанесения покрытий TiN, следует, что при отсутствии потенциала смещения присутствуют рефлексы в направлении плоскости (200); а при увеличении потенциала смещения от  $-0$  В до  $-200$  В ориентация кристаллитов TiN постепенно перерастет в направлении (111). Как правило, это изменение текстуры в покрытии TiN объясняется в термодинамическом аспекте. Термодинамическое рассмотрение предложено в [120] на основе минимизации полной энергии, которая является суммой поверхностной энергии и энергии деформации. Из дифрактограмм видно, что покрытие TiN имеет кристаллическую решетку типа NaCl. Ориентация кристаллитов TiN в направлении плоскости (111) является наиболее плотно упакованной и требует больше энергии для формирования, что обеспечивается подачей отрицательного смещения в процессе осаждения покрытия [121, 122]. Очевидно, ориентация кристаллитов TiN в направлении плоскости (200) требует более низкой энергии при отсутствии смещения или низком смещении. Сравнение данных для насыщенных водородом образцов после ПИИИ и нанесения покрытий TiN выявляет, что при потенциале смещения  $-50$  В и  $-200$  В происходит формирование  $\delta$ -гидрида в направлении плоскости  $\delta$ -ZrH(111),  $\delta$ -ZrH(200),  $\delta$ -ZrH(220),  $\delta$ -ZrH(222) и  $\delta$ -ZrH(111), т. е. повышение температуры, когда идет процесс насыщения водородом методом Сивертса, приводит к переориентации кристаллитов Zr с одновременным образованием вместо них кристаллитов ZrH. Здесь важно отметить, что РФА не выявляет гидриды в системе, как и в случае только после ПИИИ титан (рисунок 3.1), но выявляет нитрид титана.

## 4.2 Элементный и химический состав приповерхностного слоя системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$

### 4.2.1 Послойные распределения элементов по данным оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда

На рисунке 4.2 представлены профили распределения элементов для образцов системы  $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$  после нанесения TiN вакуумно-дуговым методом при различных величинах импульсного потенциала смещения. Рисунок 4.2б является увеличенным фрагментом рисунка 4.2а, что указано стрелкой от рамки, показанной на рисунке 4.2а.

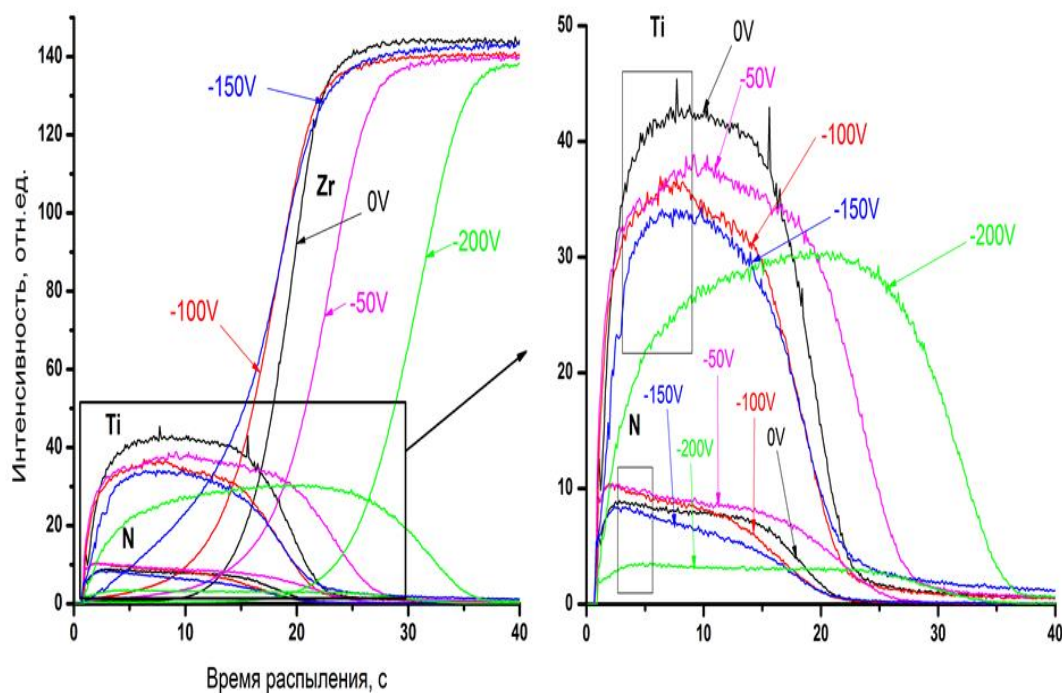


Рисунок 4.2 – GDOES-профили распределения циркония, титана и азота в системе  $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$  при различных импульсных потенциалах смещения

Из рисунка видно, что текущее увеличение импульсного потенциала смещения с 0 В до –200 В может сопровождаться характерным уменьшением соотношения Ti/N в покрытии. Такое снижение, как правило, приводит к образованию покрытий с большим содержанием азота.

Кроме того, при росте абсолютной величины смещения наблюдается сначала уменьшение (при увеличении смещения от  $-50$  до  $-150$  В), а затем резкое увеличение (при переходе от  $-150$  к  $-200$  В) толщины покрытия. Такое увеличение толщины непротиворечиво и просто объясняется, если привлечь концепцию кластерной плазмы ВДР, как и в случае ПИИИ (см. главу 3, раздел 3.2.2). Только на этот раз речь должна идти о кластерах не  $\text{TiN}$ , а  $(\text{TiN})_n$ , (здесь  $n$  – число молекул  $\text{TiN}$  в составе кластера), а механизм взаимодействия кластера с поверхностью не тот, что проиллюстрирован рисунком 3.6, а тот, который представлен рисунком 4.3, т. е. механизм «мягкой посадки» [123, 124]. Условием такой посадки является следующее: кинетическая энергия на 1 атом кластера должна быть ниже энергии связи (когезии) составных частей кластера. Энергия сцепления зависит от типа связи кластера, и она может варьироваться от нескольких мэВ до 10 эВ [125]. Таким образом, для того чтобы это условие в нашем случае при энергии 250 эВ было выполнено, в кластере должно быть не меньше 25-ти атомов, а при энергии 100 эВ только 10-ти атомов, т. е. чем больше потенциал смещения, тем больше молекул  $\text{TiN}$  доставляется на поверхность. Этим и объясняется отмеченная выше зависимость толщины покрытия от потенциала смещения.

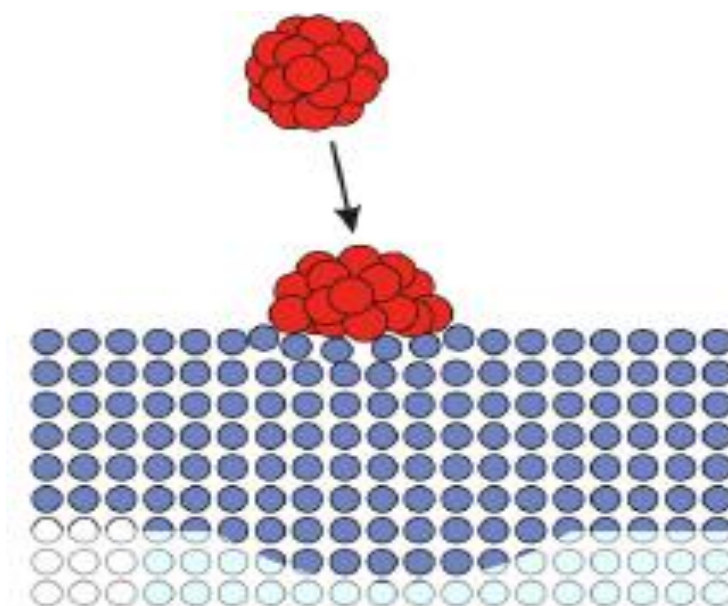


Рисунок 4.3 – «Мягкая посадка» кластера  $(\text{TiN})_n^+$  на поверхность (рисунок из работы [110])

#### 4.2.2 Послойные концентрации элементов по данным Ожэ-электронной спектроскопии

Для количественного определения концентраций элементов в системе  $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr}-1\%\text{Nb}$  концентрации измерялись в трех областях системы двумя способами. Первый способ продемонстрирован рисунком 4.4, на котором схематически показан кратер травления системы, полученный при профилировании систем  $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr}-1\%\text{Nb}$  методом оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда. Данная схема построена на основе визуализации кратера при работе с Оже-спектрометром (позволяет получить увеличенное изображение кратера и рассмотреть его в подробностях) и профилирования кратера механическим профилометром. Стрелками на рисунках показаны точки, в которых снимались спектры Оже-электронов. Штриховыми линиями показаны условные границы пленки  $\text{TiN}$ .

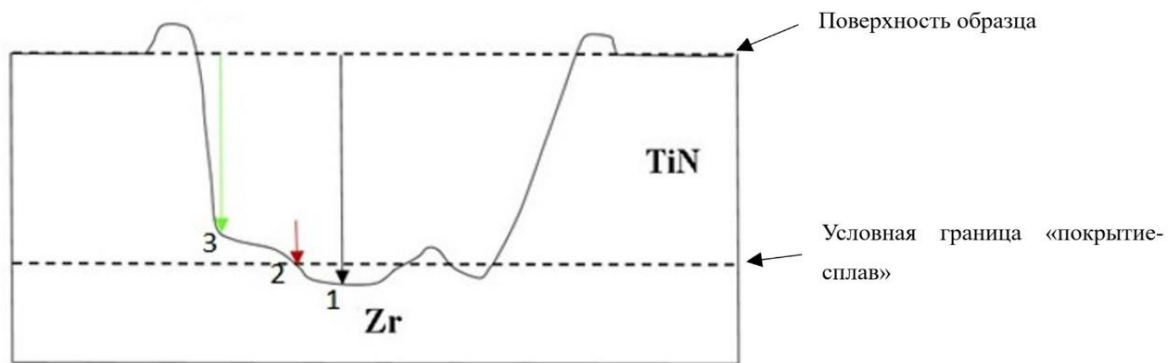


Рисунок 4.4 – Схема вертикального профиля кратера травления системы  $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr}-1\%\text{Nb}$  плазмой тлеющего разряда при ее профилировании методом ОСПТР (Штриховыми линиями обозначена условная граница покрытия.)

Во втором способе точки измерения концентрации определялись также с использованием профилирования методом ОСПТР следующим образом. Образцы для измерения получали после различных интервалов травления поверхности (измерения проводили на дне кратеров травления). Точка 1: травление останавливали на границе раздела «покрытие – подложка» в нижней ее части (когда в глубинных профилях концентраций интенсивность циркония начинает

стабилизироваться на уровне максимума при профилировании системы методом ОСПТР). Точка 2: на границе раздела «покрытие – подложка» в верхней ее части (останавливали травление, когда в глубинных профилях концентраций только намечался рост интенсивности выхода циркония при профилировании системы методом ОСПТР). Точка 3: в покрытии TiN (останавливали травление в самом его начале, получив кратер глубиной около 10 нм). Описанные точки отчасти соответствуют точкам 1–3 рисунка 4.4.

На рисунке 4.5 и в таблице 4.1 приведены характерные спектры Оже-электронов и, соответственно, величины концентрации элементов в разных областях системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ . Спектры, показанные на рисунке 4.5, – это обобщенные спектры, полученные по более чем 20-ти измерениям способами, описанными выше.

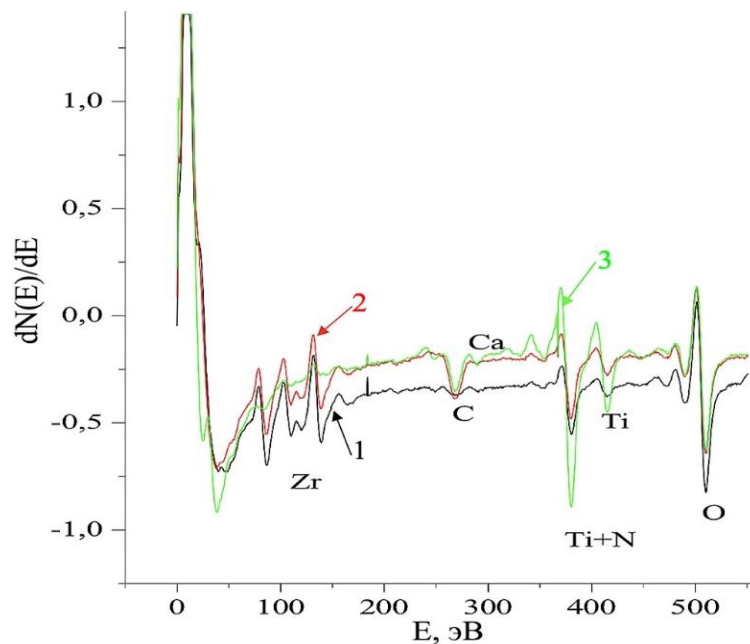


Рисунок 4.5 – Спектры Ожэ-электронов, полученные в разных областях системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  (Нумерация кривых соответствует точкам, пронумерованным на рисунке 4.4.)

Из рисунка, в частности, видно (кривая 3), что в покрытии TiN совершенно отсутствуют пики Ожэ-электронов циркония, тогда как в переходной области «покрытие – подложка» достаточно велики интенсивности пиков как циркония, так и титана. Это свидетельствует о том, что при ПИИИ титана титан в цирконий проникает не только при взаимодействии кластеров титана с поверхностью

циркония (глава 3, раздел 3.2.2), но и путем имплантации ионов  $Ti^+$ . Отметим также отсутствие кальция в объеме пленки и отсутствие азота в обеих частях переходного слоя (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Концентрации элементов в разных областях системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  по данным ЭОС

Позиция на рисунке 4.5 и ее описание		Концентрация элементов, атом. %					
		Zr	C	Ca	N	Ti	O
1	Нижняя часть переходного слоя	49,3	2,0	0,7	0	8,7	38,2
2	Верхняя часть переходного слоя	41,9	10,7	0,5	0	13,1	33,7
3	Объем покрытия TiN	0	0,91	0	39,1	36,6	23,5

Кроме того, из таблицы 4.1 следует повышенное содержание кислорода в переходном слое, по сравнению с объемом покрытия TiN, и отсутствие азота в переходном слое.

### 4.3 Морфология поверхности покрытия TiN

На рисунке 4.6 показаны СЭМ-изображения поверхности образцов: исходного (рисунок 4.6а) и после каждой технологической операции (каждого воздействия) на поверхность циркониевого сплава Zr-1%Nb. Из рисунка 4.6б следует, что в результате ПИИИ изменяется топография поверхности: наблюдается выделение зерен и наличие микрокапель титана. Нанесение покрытия TiN на имплантированную подложку (рисунок 4.6г) приводит к практически полному исчезновению названных чешуек, что свидетельствует об улучшении адгезии покрытия, и уменьшению количества и размера микрокапель. Насыщение образца водородом (рисунок 4.6г) приводит к появлению темных «островков» (рисунок 4.6д), которые являются результатом взаимодействия

водорода с дефектами поверхности (в том числе, с вышеупомянутыми отслаиваниями покрытия (рисунок 4.6б)).

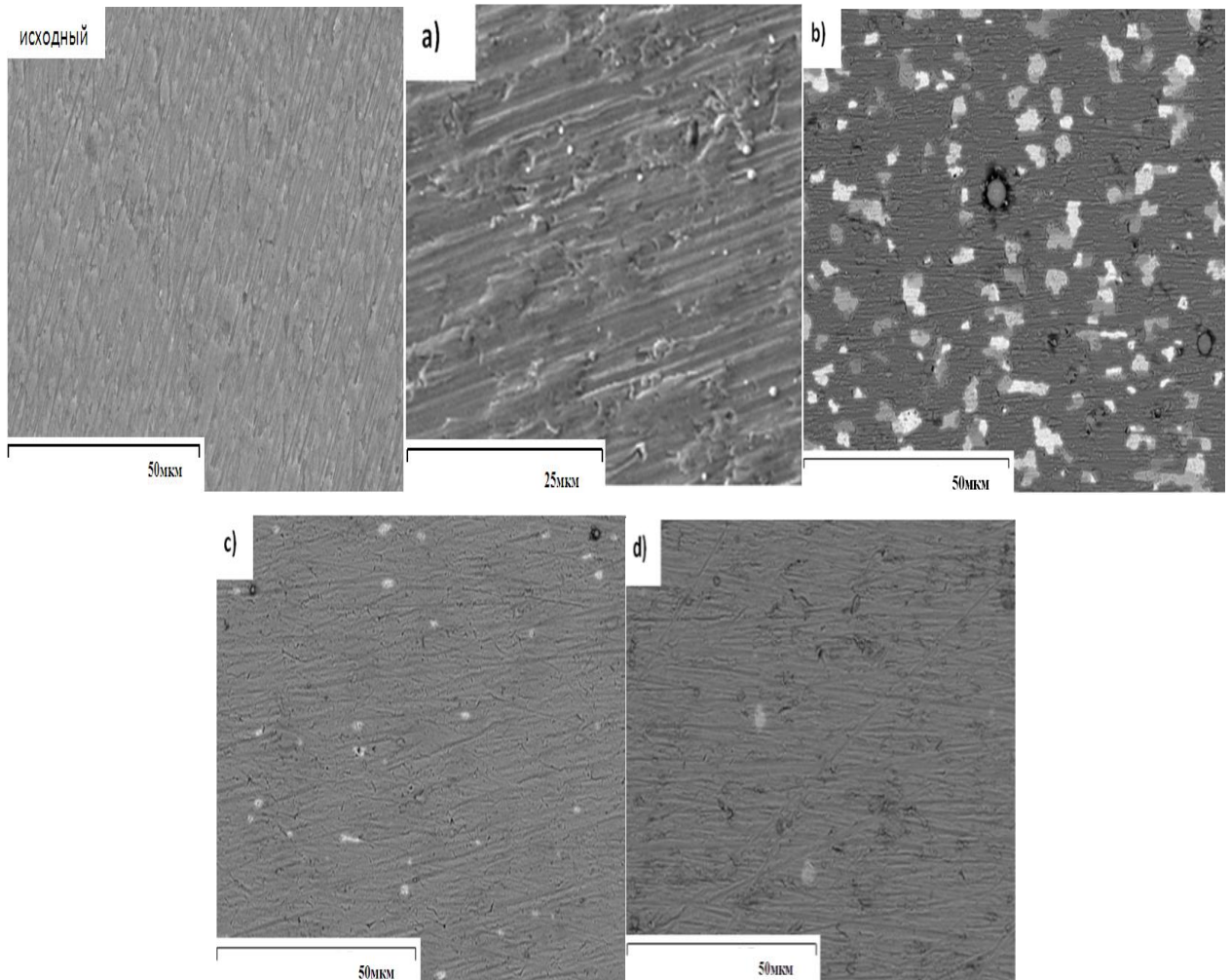


Рисунок 4.6 – СЭМ-изображения поверхности образцов циркониевого сплава Zr-1%Nb: а) после ПИИИ, б) после нанесения покрытия TiN без ПИИИ (150 В), в) после нанесения покрытия на имплантированный образец (150 В), д) после наводороживания образца в)

### Шероховатость

Была исследована зависимость величины шероховатости от потенциала смещения на подложке в процессе ВДО покрытий TiN. Для этого использовался атомно-силовой микроскоп в составе установки Centaur HR (см. главу 2). Методика расчета состоит в обработке величин неровностей ( $\chi_i$ ), зафиксированных кантилевером АСМ, по следующей формуле:

Среднее арифметическое из измерений



$$\tilde{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i;$$

Средняя квадратичная погрешность для среднего арифметического

$$\tilde{\sigma}_{\tilde{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \tilde{X})^2}{n(n-1)}};$$

Границы доверительного интервала для серии измерений

$$\Delta\tilde{X}_{\text{си}} = t_{\alpha n} \tilde{\sigma}_{\tilde{X}},$$

где  $t_{\alpha n}$  – коэффициент Стьюдента.

Границы доверительного интервала для однократного измерения

$$\Delta\tilde{X}_{\text{ои}} = \alpha l,$$

где  $l$  – параметр равномерного распределения.

Общие границы доверительного интервала

$$\Delta\tilde{X} = \sqrt{\Delta\tilde{X}_{\text{си}}^2 + \Delta\tilde{X}_{\text{ои}}^2}.$$

Ошибка при прямых измерениях

$$\bar{X} = \tilde{X} + \Delta\tilde{X}_{\text{си}}.$$

Результаты обработки измерений показаны в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Шероховатость поверхности покрытия  $\text{TiN}_x$  на  $\text{Zr-1\%Nb}$  при разных потенциалах смещения

Величина потенциала смещения при осаждении $\text{TiN}_x$ на $\text{Ti/Zr-1\%Nb}$	Шероховатость, мкм
0 В	1,29±0,24
-50 В	0,87±0,18
-100 В	0,83±0,23
-150 В	1,08±0,21
-200 В	0,70±0,17
-300 В	0,85±0,23

Анализ таблицы 4.2 не выявляет строгой закономерности величины шероховатости от потенциала смещения. Можно говорить лишь о тенденции к увеличению шероховатости поверхности покрытия TiN в зависимости от потенциала с увеличением потенциала смещения. Хотя наиболее низкая шероховатость поверхности зафиксирована не при самой высокой величине смещения –200 В.

#### 4.4 Сорбция водорода системой

В таблице 4.3 и на рисунке 4.7 представлены результаты эксперимента по сорбции водорода для образцов циркониевого сплава Zr-1%Nb после ПИИИ и нанесения покрытий при различных импульсных потенциалах смещения.

Таблица 4.3 – Скорость сорбции водорода образцами Zr-1%Nb/Ti+TiN<sub>x</sub> при разных потенциалах смещения

Потенциал смещения, В	Скорость сорбции, см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /(см <sup>2</sup> ·с)
Исходный	120×10 <sup>-4</sup>
0 В	11,14×10 <sup>-4</sup>
50 В	0,79×10 <sup>-4</sup>
200 В	1,16×10 <sup>-4</sup>

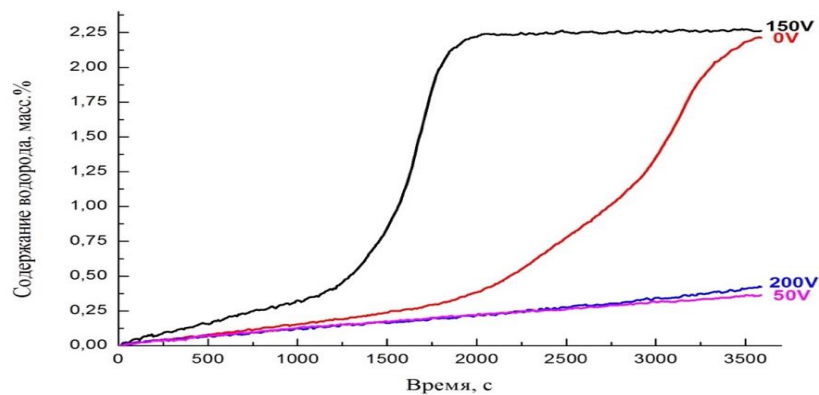


Рисунок 4.7 – Зависимость содержания водорода от времени насыщения образцов после ионно-иммерсионной имплантации и нанесения покрытий

Видно, что при смещении  $-50$  и  $-200$  В графики имеют линейный характер. Это означает значительно меньшую скорость сорбции, что подтверждают расчеты этой скорости, представленные в таблице 4.3. Из таблицы 4.3 легко увидеть, что скорость сорбции водорода для образца с покрытием, осажденным при потенциале смещения на подложке  $-200$  В, более чем на 2 порядка уменьшается по сравнению с исходным образцом.

#### **4.5 Распределение водорода в насыщенных образцах системы $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ по данным метода термостимулированного газовыделения (ТСГВ)**

В недавней работе [126] исследовались особенности формирования температурного спектра выхода водорода при линейном нагреве в вакууме образцов металлов разных групп Периодической системы. На основе предложенной в этой работе феноменологической модели ускоренной миграции водорода в условиях нагрева образцов было проведено компьютерное моделирование формирования спектров ТСГВ, которое привело к идентификации отдельных особенностей (пиков) в этих спектрах. В частности, для ТСГВ из Ti и Zr были идентифицированы пики, связанные с диффузией несвязанного водорода из объема образца и связанного в гидридах водорода. В качестве примера на рисунке 4.8 показаны экспериментальные и расчетные спектры ТСГВ из пластинок титана различной толщины, насыщенных водородом так, что в спектре появляется пик, явно связанный с формированием гидридов  $\text{TiH}_x$ .

Из рисунка видно, что спектр ТСГВ имеет два пика: при температуре  $616$  °С – пик, обусловленный диффузией несвязанного водорода, и при температурах  $727$  °С или (в зависимости от толщины образца)  $814$  °С – пик, связанный с разложением  $\text{TiH}_x$ .

Аналогично для циркония. На рисунке 4.9 приведены экспериментальные спектры ТСГВ из циркония  $\text{Zr-1\%Nb}$  и моделирование экспериментальных кривых для образцов различной толщины. Для насыщения использовался электролитический (называемый также катодным) способ.

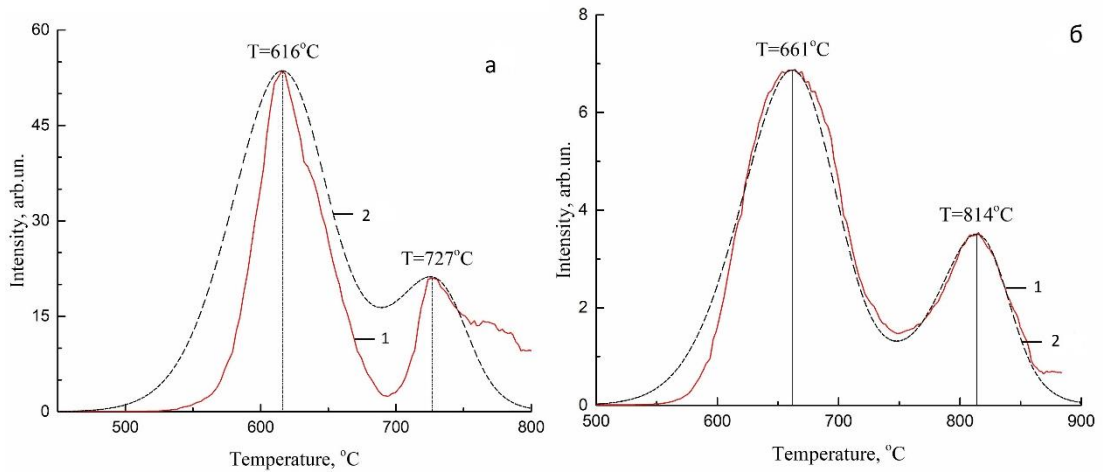


Рисунок 4.8 – Спектры ТСГВ водорода из насыщенных методом Сиверса ( $P = 2$  атм;  $T = 600$  °С;  $t = 60$  мин) образцов пластинок титана разной толщины: а)  $d = 0,51$  мм;  $C = 0,53$  mass %, б)  $d = 0,93$  мм;  $C = 0,33$  mass %. Кривые: 1 – эксперимент, 2 – моделирование

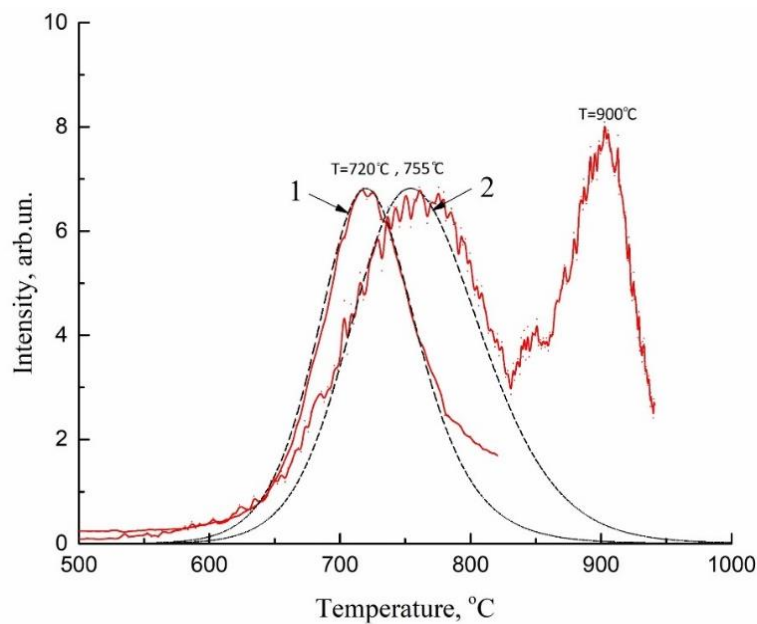


Рисунок 4.9 – Экспериментальные и расчетные ТСГВ-спектры (при скорости нагрева  $1$  °С  $s^{-1}$ ) из циркониевых пластинок различной толщины (насыщение электролитическое): 1 –  $d = 0,27$  мм, электролит –  $H_2O + H_2SO_4$  (0,5 M),  $j = 100$   $mA \cdot cm^{-2}$ ,  $t = 24$  ч; 2 –  $d = 0,8$  мм,  $H_2O + H_2SO_4$  (1 M),  $200$   $mA \cdot cm^{-2}$ ,  $t = 21$  ч

Второй пик ( $T = 900$  °С) в спектре ТСГВ появляется при насыщении образцов с использованием молярности раствора и времени насыщения в 2 раза больше,

чем первый пик, и за сопоставимое с первым время, что связано с образованием и накоплением гидридных фаз циркония.

При тех же скоростях нагрева положение максимальной интенсивности диффузионного пика водорода из Zr смещается в область высоких температур (от  $T = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $T = 755\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), что связано с разной толщиной образцов.

Сопоставление спектров ТСГВ водорода из титана и циркония, представленных на рисунках 4.8 и 4.9, с аналогичным спектром ТСГВ, полученным из нашей титаново-циркониевой системы  $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$ , показанным на рисунке 4.10, выявляет следующее. В спектре рисунка 4.10 наблюдаются пик при  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$  и ступенька (неразрешенный пик) в районе  $760\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Этот неразрешенный пик разрешается при иных условиях, как показано в главе 5 (см. рисунок 5.5).

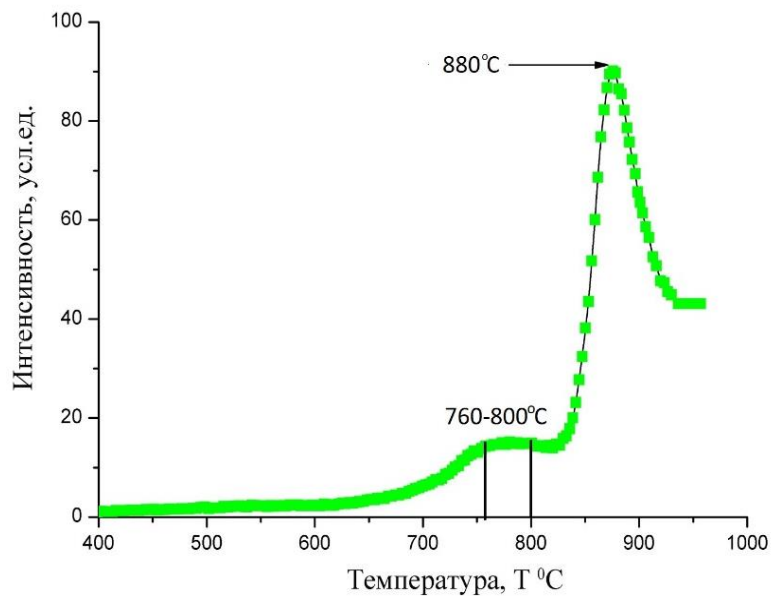


Рисунок 4.10 – Спектры ТСГВ  $\text{H}_2^+$  после насыщения системы  $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr-1\%Nb}$  методом Сиверта

Сравнение рисунка 4.10 с рисунками 4.8 и 4.9 с учетом описанной выше возможности сдвигов пиков в спектрах ТСГВ в зависимости от толщины образца и его разрешения, продемонстрированное на рисунке 5.5 (глава 5) делают очевидным, что пик на  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 4.10) соответствует пику, вызванному разложением гидроксида циркония (рисунок 4.9, пик на  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Аналогично

ступенька в районе 760–800 °С в спектре (рисунок 4.10) соответствует разложению гидроксида титана, т. е. пикам 727 °С и 814 °С (рисунок 4.8).

Заметим, что пики гидроксида циркония замечены также на рентгенограммах (см. выше, рисунок 4.1) после насыщения водородом систем  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  и  $TiN_x/Zr-1\%Nb$ . Отсутствие на этих рентгенограммах гидроксида титана объясняется малой толщиной подслоя титана (в случае  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ ), отсутствием этого подслоя (в случае  $TiN_x/Zr-1\%Nb$ ) и не проникновением водорода в кристаллиты пленки  $TiN_x$ .

Таким образом, учитывая результаты, полученные в разделах 4.1 и 4.5 настоящей главы, можно предложить следующую эмпирическую модель структуры системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ .

#### 4.6 Эмпирическая модель системы $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$

На рисунке 4.11 схематически показана послойная модель исследуемой в настоящей диссертации системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ .

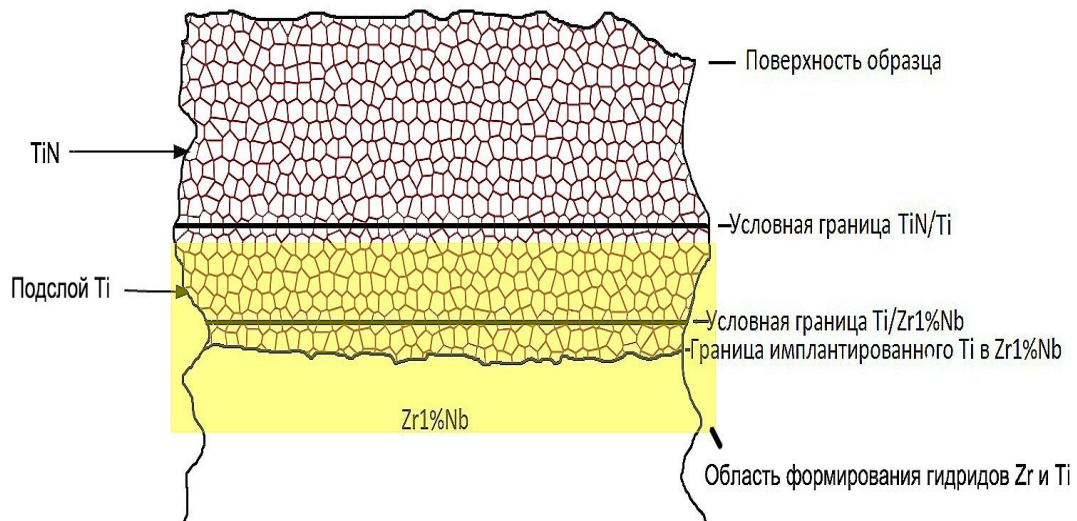


Рисунок 4.11 – Послойная модель исследуемой системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$

Модель, предложенная на рисунке 4.11, не учитывает результатов послойного элементного анализа системы, представленных выше в настоящем разделе, а именно, наличия кислорода в пленке (более 20 ат. %) и переходном

слое (более 30 ат. %), т. е. в переходном слое больше, чем в объеме пленки. Такое соотношение свидетельствует о том, что наличие кислорода обусловлено его захватом из вакуумной камеры в процессах ПИИИ и ВДО. Поскольку в пленке TiN содержание азота существенно выше, чем содержание кислорода (см. таблицу 4.1), очевидно, что кислород захватывается кластерами  $(TiN)_n$  и в конечном счете располагается преимущественно на границах нанокристаллических зерен.

#### Выводы по главе 4

К основным результатам, полученным в настоящей главе, можно отнести следующие.

1. Длительное насыщение системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  приводит к формированию в переходном слое «пленка TiN – подложка Zr-1%Nb» слоя, состоящего из гидридов циркония и титана, препятствующего дальнейшему проникновению водорода в подложку. Другим фактором, обеспечивающим защиту сплава от проникновения водорода, является присутствие кислорода в межкристаллитном пространстве.
2. Плазменно-иммерсионная имплантация в режимах, использованных в настоящей работе, приводит к значительным изменениям морфологии поверхности исходного образца, но значительного влияния на водородопроницаемость не оказывает (снижение примерно в 2–3 раза).
3. Нанесение покрытий TiN вакуумно-дуговым осаждением приводит к значительному снижению водородопроницаемости (в 60–70 раз) циркониевых сплавов. Нанесение покрытий TiN вакуумно-дуговым осаждением на имплантированный титаном образец приводит к еще более значительному снижению водородопроницаемости (на 2 порядка) циркониевых сплавов. Это связано, по-видимому, с улучшением адгезии пленки к подложке, с отсутствием межслойного отслаивания верхнего слоя пленки.

4. В результате проведенных исследований определен режим нанесения покрытий TiN, приводящий к снижению водородопроницаемости более, чем на 2 порядка, при наводороживании из газовой фазы ( $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2\text{ атм}$ ). Этот режим характеризуется следующими основными параметрами:
- 1) ПИИИ: импульсное напряжение на подложке (потенциал смещения) – 1500 В, ток дуги – 70 А, время имплантации – 5 мин;
  - 2) нанесение покрытия: потенциал смещения 150–200 В, ток дуги – 70 А, время нанесения покрытия – 30 мин.



## **ГЛАВА 5. СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ В НОРМАЛЬНЫХ И АРКТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Титан является одним из основных конструкционных материалов, используемых в морских и Арктических условиях [127, 128]. Покрытие из нитрида титана используется в качестве защитного покрытия (в том числе от проникновения водорода) благодаря его износостойкости, прочности, твердости и химической стабильности [129, 130]. Водородное насыщение в условиях эксплуатации материалов является одним из самых неблагоприятных факторов, ведущих к ускоренной коррозии и разрушению изделий из металлов и их сплавов [131, 132, 133].

### **5.1 Моделирование условий Арктики в материковой лаборатории (отделения экспериментальной физики ТПУ)**

Исследования возможности эксплуатации тонкоплёночных систем (аналогичных исследуемой в настоящей диссертации) в экстремальных условиях ранее проводились путем термоциклирования образцов покрытий в области повышенных температур (см. [82]). Нам не удалось найти сведений об испытании таких покрытий в условиях Арктики. Поскольку проблемы освоения Арктики в настоящее время очень актуальны, возникла идея провести такие испытания. Для этого необходимо смоделировать условия Арктики в лаборатории. Для подготовки морской воды использовали коммерческую (аптечную) соль морской воды Мертвого моря. Соль растворяли в дистиллированной воде, полученной бидистиллятором D-30938 Burgwedel. Солёность полученного раствора 32 ‰ (промилле). Усредненный по водам мирового океана состав морской воды приведен в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав морской воды [134]

Cl	Na	Mg	S	Ca	K	Br	C
1,9 %	1,06 %	0,13 %	0,088 %	0,040 %	0,038 %	0,0065 %	0,003 %

### 5.1.1 Моделирование насыщения образцов водородом в условиях замерзающего Арктического моря

Наиболее простым методом насыщения образцов водородом в условиях пониженных Арктических температур является электролитический метод, поскольку сама морская вода выступает хорошим электролитом. Простейшая, по-видимому, схема, которую можно собрать для реализации этого насыщения в материковой лаборатории, представлена на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1 – Схема эксперимента по насыщению металлов из морской воды при пониженных температурах

Как видно из рисунка 5.1, электролизер (электролитическая ячейка) состоит из двух электродов, погруженных в расплав соли или ее водный раствор. В настоящей работе использовался раствор соли Мертвого моря соленостью 32 %, приобретенный в аптеке. В качестве емкости для жидкого азота использовался термос объемом 2 литра с широкой горловиной, в которую вставлялась электролитическая ячейка. Источник электрического тока (блок питания источник

питания GPS-1830D 0-18V-3A) передает электроны на один из электродов и удаляет их с другого.

Принцип работы выпрямленного источника питания GPS-1830D основан на напряжении питания, подаваемом трансформатором; питание проходит через схему мониторинга и управления мостового полноволнового выпрямителя и блока фильтра, за которым следует последовательный стабилизатор. Выпрямленное напряжение через стабилизатор входит в зазор и устанавливает управляющий ток и напряжение с помощью схемы сравнения выходного тока и напряжения. Сигнал обратной связи стабилизатора управляется дифференциальным сигналом, генерируемым усилителем мощности. При отдаче электронов электрод заряжается положительно, а при получении электронов – отрицательно.

Для измерения температуры («термометр» на рисунке 5.1) использовалась термопара «хромель – алюмель».

Подбор режима замерзания электролита осуществлялся варьированием количества азота в термосе и скорости его испарения (отверстия «заполнение азотом» и «испарение азота» на рисунке 5.1).

Количество внедренных из морской воды примесей в титан будет меняться в зависимости от времени электролиза, солености морской воды, температуры (в том числе от пониженной температуры, благодаря жидкому азоту, см. рисунок 5.1).

### **5.1.2 Моделирование Арктических условий для испытания адгезии покрытий при вмораживании в Арктический лед**

Водородное насыщение в условиях эксплуатации материалов является одним из самых неблагоприятных факторов, ведущих к ускоренной коррозии и разрушению изделий из металлов и их сплавов. Для систематических испытаний защитных от проникновения водорода покрытий в условиях Арктики необходимо эти условия смоделировать в материковой лаборатории.

Агрессивность условий Арктики в отношении конструкционных материалов характеризуется двумя измеримыми факторами: 1) пониженные (до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) температуры, 2) соленость морской воды.

Сочетание этих факторов особенно пагубно в отношении ускоренной коррозии. Коррозия напрямую связана с водородным охрупчиванием. Атмосфера на Арктическом побережье, и особенно на буровых платформах, насыщена парами морской воды.

Понятно, что влияние атмосферы в отношении ее солености может быть смоделировано с помощью морской воды, поэтому в настоящей работе для моделирования проникновения водорода в систему  $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr}-1\%\text{Nb}$  в условия Арктики использовалась охлаждаемая электролитическая ячейка.

Моделирование условий замораживания (вмораживания) системы  $\text{TiN}_x/\text{Ti}/\text{Zr}-1\%\text{Nb}$  проводилось с помощью той же морской воды, что указана в разделе 5.1. Образец системы (покрытие  $\text{TiN}$  осаждалось на все стороны образца) помещался в сосуд с этой водой так, чтобы вода омывала его со всех сторон. Сосуд с образцом помещался в холодильник при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдерживался при этой температуре в течение 24-х ч, после чего лед при комнатной температуре превращался в воду, затем образец извлекался.

В таблице 5.2 представлен химический состав сплавов циркония, используемых в химической промышленности. Из таблицы видно, что содержание сторонних элементов в этих сплавах не превышает 5 %, поэтому выводы из наших экспериментов, связанные со сплавом Э110 и касающиеся адгезии покрытий и проникновения водорода, можно распространить и на эти сплавы, поскольку нет оснований ожидать, что поверхностные адгезионные химические связи и диффузия водорода по границам зерен и между узлами решетки сильно зависят от перестройки кристаллической решетки при введении малого количества примесей.

Таблица 5.2 – Химический состав сплавов циркония, используемых в химической промышленности (оснастка химических реакторов и коммуникаций) [1]

Марка	ZrGrade* 700	ZrGrade* 702	ZrGrade* 704	ZrGrade* 705	Э110**	
Примесь	Концентрация, %					
C	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	Be	0,003
H	-	-	-	-	Nb	0,9 – 1,1
O	-	> 0,16	-	-	Hf	0,01
Cr	< 0,020	< 0,020	0,20 – 0,40	< 0,020	Ni	0,02
N	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	Cr	0,02
Hf	-	< 4,5	-	-	Ti	0,007
Sn	-	-	1,00 – 2,00	-	Al	0,008
Hb	-	-	-	2,00 – 3,00	O	0,1
Fe	< 0,20	< 0,20	0,20 – 0,40	< 0,20	Pb	0,005
Zr	Остальное	Остальное	Остальное	Остальное	Zr	99,5

## 5.2 Поглощение водорода титаном в нормальных и близких к Арктическим условиях

Для насыщения образцов электролитическим методом использовались образцы размером 25×5×0,5 мм, изготовленные из того же титана, на который наносились покрытия TiN. Образцы насыщались как при комнатной температуре (параметры отчистки и нанесения покрытий представлены в таблице 2.2). При этом катод и анод размещались в верхней части электролитической ячейки. В процессе эксперимента (полное время насыщения – 4 ч) лед образовывался в нижней части объема и занимал от 1/3 до 1/2 этого объема. Температура контролировалась термопарой. За время насыщения из-за влияния тока через электролит температура раствора изменялась от +10 до –4 °С.

На рисунке 5.2 представлено сравнение температурных спектров ТСГВ (зависимости интенсивностей выхода атомов и молекул из образцов от температуры) электролитически насыщенных образцов титана при комнатной температуре и при температуре, соответствующей условиям Арктики (описано в разделе 5.1).

Из рисунка 5.2а видно, что интенсивность выхода водорода начинает возрастать при температуре  $\sim 200$  °С, и при температуре 350–450 °С наблюдаются два максимума. А в области 600–700 °С наблюдается еще один максимум. Из рисунка 5.2б видно, что при пониженной температуре насыщения в спектрах ТСГВ водород выходит при температуре от 200–800 °С с единственным максимумом  $\sim 352$  °С.

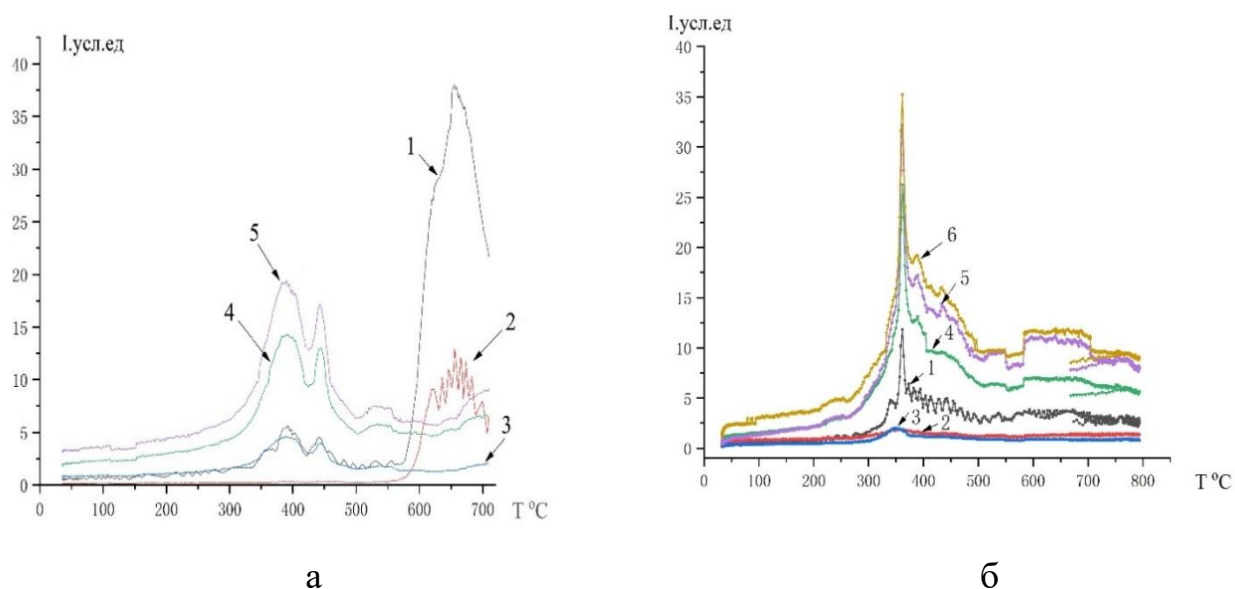


Рисунок 5.2 – Спектры ТСГВ из образцов Ti, насыщенных в течение 4 ч: а – при комнатной температуре; б – при температуре заморозания электролита ( $\sim -4$  °С). Электролит – морская вода. 1 – H<sub>2</sub>, 2 – CH, 3 – NH, 4 – O, 5 – OH

Результаты сравнения выходов водорода, содержащих молекулы, по данным интегрирования спектров ТСГВ представлены в таблице 5.2. В этой таблице приведены значения интегральных выходов водорода и водородсодержащих молекул, полученные интегрированием кривых (с помощью пакета прикладных программ Origin 9. Pro).

Кроме того, в последних строках таблицы представлены данные, полученные с помощью анализатора водорода RHEN 602. Данные в таблице представлены для трех образцов, насыщенных в каждом из рассматриваемых условий. Различия в числах, полученных при интегрировании спектров и данных RHEN 602 (отсутствие прямой пропорциональности между величинами интегралов и значениями ppm), обусловлены, по-видимому, нестабильностью тока через

электролит при насыщении (которая, по всей видимости, принципиально неустранима при таком сложном электролите, как морская вода).

Таблица 5.3 – Сравнение выходов водорода и водородсодержащих молекул по данным интегрирования спектров ТСГВ, представленных на рисунках, с данными RHEN 602

<i>Часть 1. Интегральные выходы из образца, насыщенного при комнатной температуре</i>						
Водородсодержащие молекулы	Номера образцов					
	1		2		3	
	Абс.зн. H <sub>2</sub>	Отн. H <sub>2</sub>	Абс.зн. H <sub>2</sub>	Отн. H <sub>2</sub>	Абс.зн. H <sub>2</sub>	Отн. H <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	2084	1	6085	1	4357	1
CH	334	0,16	1568	0,27	1099	0,25
NH	249	0,12	107	0,03	1191	0,27
OH	557	0,27	1089	0,18	4990	1,15
По данным RHEN 602, ppm	93		110		101	
<i>Часть 2. Интегральные выходы из образца, насыщенного при пониженной температуре</i>						
Водородсодержащие молекулы	Номера образцов					
	1		2		3	
	Абс.зн. H <sub>2</sub>	Отн. H <sub>2</sub>	Абс.зн. H <sub>2</sub>	Отн. H <sub>2</sub>	Абс.зн. H <sub>2</sub>	Отн. H <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	127	1	655	1	367	1
CH	104	0.81	288	0.44	151	0.41
NH	96	0.76	199	0.31	125	0.34
OH	713	5.61	1957	2.99	1390	11.0
H <sub>2</sub> по данным RHEN 602, ppm	90		104		97	

Из рисунка 5.2 и таблицы 5.3 следует, что водород в чистом виде выходит только из образцов, насыщенных в нормальных условиях, а из образцов, насыщенных в условиях Арктики, водород выходит преимущественно в виде соединений. При этом количество водорода, поглощенного образцами, в обеих ситуациях, по данным анализатора водорода (RHEN 602), отличается незначительно (см. последние строки частей 1 и 2 таблицы 5.3). Однако во всех случаях водорода, при одинаковых параметрах электролиза, в образец входит больше (на 3–5 %) при нормальных условиях, в отличие от условий Арктики.

Вывод, который следует из этих результатов, состоит в том, что, благодаря богатому химическому составу морской воды, при ее электролизе в условиях Арктики в приповерхностных слоях конструкционных и функциональных металлов и сплавов может образовываться большое количество химических соединений, по которым распределяется весь поглощенный водород. Таким образом, соленость морской воды и Арктические температуры в совокупности являются очень агрессивной средой с точки зрения целостности изделий из металлов, эксплуатирующихся в условиях Арктики.

### **5.3 Исследование адгезии покрытий TiN в системе TiN<sub>x</sub>/Ti/Zr-1%Nb при их эксплуатации в условиях Арктики**

Сила сцепления между покрытием и подложкой (адгезия) определяется притяжением между атомами или молекулами в пределах пограничного слоя «покрытие – подложка». Как правило, адгезия характеризуется критической нагрузкой в тесте царапины [135] (скретч-тесте). В настоящей работе адгезионные свойства исследовались с помощью прибора Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000 методом контролируемого нанесения царапины алмазным индентором. Параметры нанесения царапины: начальная нагрузка – 0,01 Н; конечная нагрузка – 6 Н (рисунок 5.3а, б, в) и 10 Н (рисунок 5.3г); скорость царапания – 9,63 мм/мин; длина царапины – 10 мм. Результаты исследований этим методом представлены в следующем подразделе работы, на рисунках 5.3 и 5.4.

#### **5.3.1 Адгезия покрытий TiN до и после насыщения системы TiN<sub>x</sub>/Ti/Zr-1%Nb водородом и вмораживания в морской лед**

Насыщение образцов осуществлялось методом Сивертса (в водородной атмосфере при давлении 2 атм, температуре 450 °С, в течение 1 ч). Вмораживание в морской лед осуществлялось при температуре –20 °С в течение 24 ч. Оптические



изображения треков (царапин) и соответствующие величины представлены на рисунке 5.3.

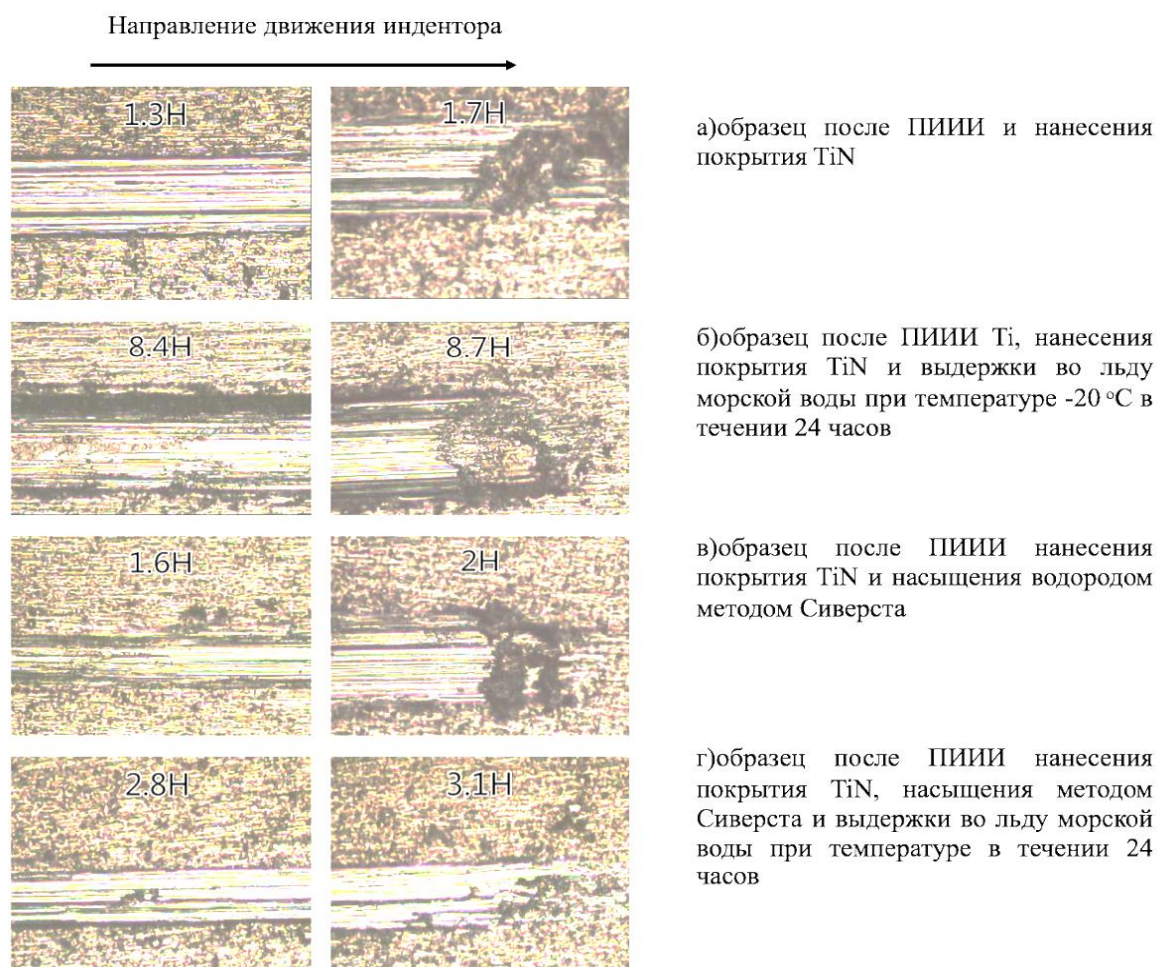


Рисунок 5.3 – Оптические изображения треков алмазного кантилевера при царапании покрытий системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  (Числами в верхней части изображений указаны величины нагрузок в ньютонах (в правом столбце – критическая нагрузка), приложенных к индентору.)

Из рисунка видно, что наименьшая критическая нагрузка, необходимая для разрушения покрытия, потребовалась для исходного образца (не наводороженного и не замораживаемого) (рисунок 5.3а). Из сравнения рисунков 5.3а-г видно, что исходное покрытие, прошедшее заморозку в морской воде, обладает наилучшей адгезией (критическая нагрузка равна 8,7 Н) в сравнении с остальными исследованными в настоящей работе вариантами обработки покрытий.

Из сравнения рисунков 5.3а-в-г следует, что наводороживание исходного образца приводит к увеличению критической нагрузки от 1,7 Н до 2 Н, а

дальнейшая заморозка наводороженного образца приводит к увеличению критической нагрузки от 2 Н до 3,1 Н. Величины критической нагрузки приведены также в последней строке таблицы 5.3.

Из описанного поведения критической нагрузки можно сделать вывод, что проведенная заморозка образцов во всех случаях приводит к увеличению адгезионной прочности покрытий. Этот вывод подтверждается поведением акустического сигнала (рисунок 5.4), форма которого свидетельствует сначала о поперечном растрескивании покрытия, а после достижения критической нагрузки – о контакте индентора с материалом подложки [136].

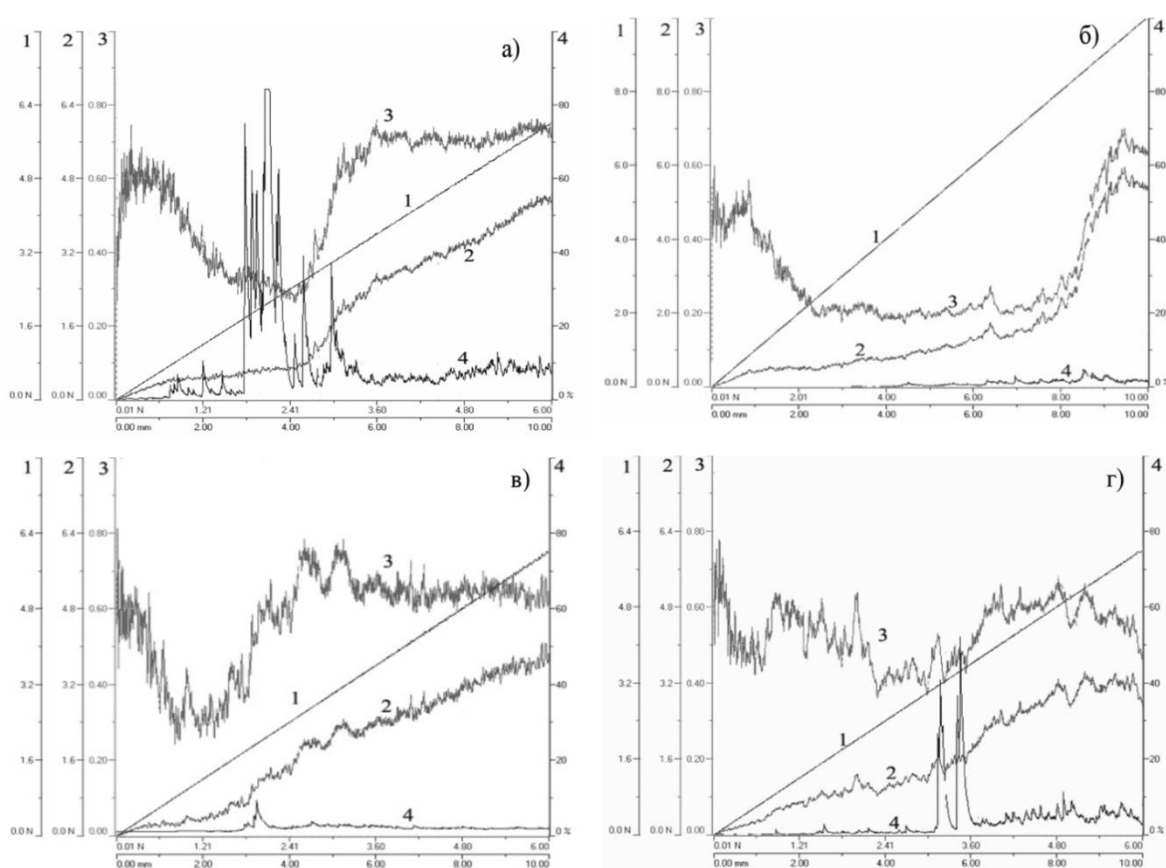


Рисунок 5.4 – Адгезионные характеристики покрытия нитрида титана: а) образец после ПИИИ и нанесения покрытия TiN (исходный); б) образец после ПИИИ, нанесения покрытия TiN и выдержки во льду морской воды при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч; в) образец после ПИИИ Ti, нанесения покрытия TiN и насыщения водородом методом Сивертса; г) образец после ПИИИ, нанесения покрытия TiN, насыщения водородом методом Сивертса и выдержки во льду морской воды при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч. 1 – нагрузка; 2 – сила сопротивления; 3 – коэффициент трения; 4 – акустическая эмиссия

Отметим также, что после наводороживания исходного образца поперечных трещин в данном покрытии не наблюдается (ср. рисунки 5.4а и 5.4в), что может быть связано с релаксацией внутренних напряжений в покрытии в присутствии водорода [82]. Аналогичные результаты по улучшению адгезионной прочности при пониженных температурах наблюдали в работе [137]. В этой работе изучались изменения адгезии пленок TiN на металлических подложках при низких температурах.

### **5.3.2 Термостимулированное газовыделение из системы $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ до и после насыщения водородом и вмораживания в морской лед**

Описанные в предыдущем разделе результаты требуют дополнительных исследований для их прояснения, поскольку являются довольно неожиданными и непонятными. Некоторую ясность внесло продолжение исследования тех образцов, которые использовались в предыдущем разделе (5.3.1), методом ТСГВ.

На рисунке 5.5 представлены спектры ТСГВ из системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ . Для краткости и упрощения описания излагаемых ниже результатов соотнесем обозначения, принятые на рисунках 5.3, 5.4, с теми, которые приняты в таблице 5.4 и на рисунках 5.5 и 5.6, поскольку на всех этих объектах представлены результаты, полученные на одних и тех же образцах.

Обозначение образец «а» на рисунках 5.3, 5.4 соответствует рисунку 5.5а, столбцу 1 в таблице 5.4 и кривой 1 на рисунке 5.6.

Обозначение образец «б» на рисунках 5.3, 5.4 соответствует рисунку 5.5б, столбцу 2 в таблице 5.4 и кривой 2 на рисунке 5.6.

Обозначение образец «в» на рисунках 5.3, 5.4 соответствует рисунку 5.5в, столбцу 3 в таблице 5.4 и кривой 3 на рисунке 5.6.

Обозначение образец «г» на рисунках 5.3, 5.4 соответствует рисунку 5.5г, столбцу 4 в таблице 5.4 и кривой 4 на рисунке 5.6.

Далее заметим, что из четырех образцов, представляемых здесь, замораживались только два (исходная система  $TiN/Ti/Zr-1\%Nb$  и она же,

насыщенная водородом). Им соответствуют столбцы 2, 4 в таблице 5.4, рисунок 5.5 «в» и «г» и кривые 2, 4 на рисунке 5.5. Визуально на рисунке 5.4 им соответствует правая вертикальная пара графиков.

Аналогично оставшимся двум образцам (исходная система  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  и она же, насыщенная водородом, но не замороженная) соответствует левая вертикальная пара графиков.

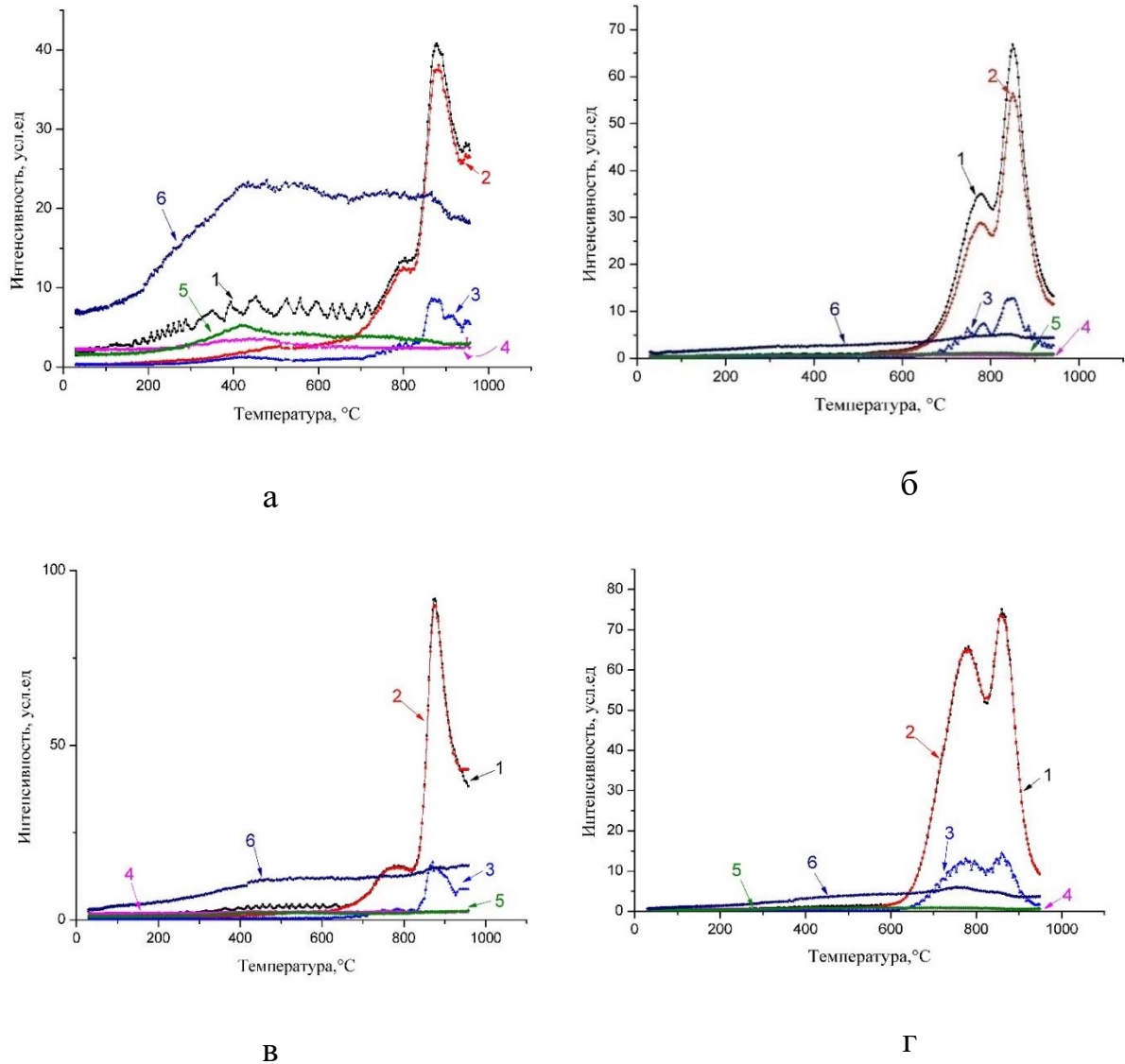


Рисунок 5.5 – Спектры ТСГВ из системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ : смысл обозначений «а–г» см. в тексте перед рисунком (Нумерация кривых соответствует следующим атомам и молекулам: 1 – H; 2 –  $H_2$ ; 3 – CH; 4 – NH; 5 – O; 6 – OH.)

Сравнивая левые графики с правыми (предварительно не замороженные с предварительно замороженными образцами), легко увидеть, что выход молекул

ОН и NH из замороженных образцов существенно ниже. Сравнение ТСГВ спектров  $H_2$  для наглядности проведем с помощью рисунка 5.6, на котором эти спектры представлены для всех четырех образцов отдельно от выходов прочих, представленных на рисунке 5.5.

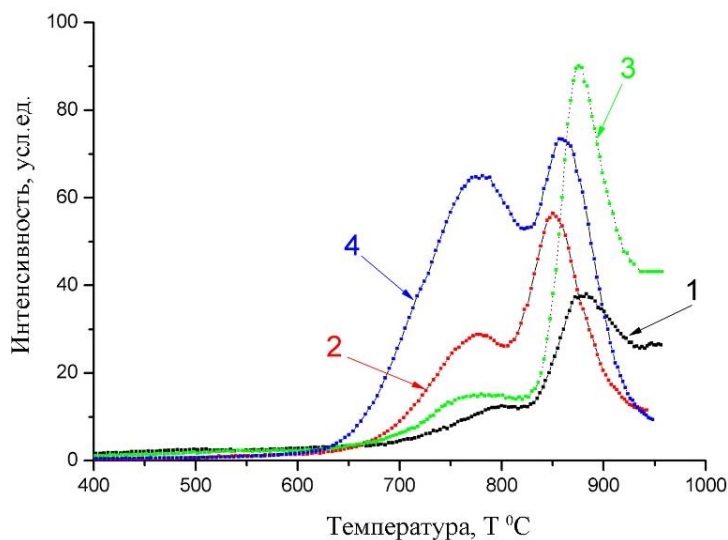


Рисунок 5.6 – Спектры ТСГВ водорода из образцов системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ . Нумерация кривых: 1) исходный; 2) исходный замороженный; 3) исходный наводороженный; 4) наводороженный и замороженный

Из рисунка 5.6 видно, что во всех спектрах присутствуют две особенности (ступеньки или пики), одна из которых расположена в области 750–800 °С, другая – в области 850–900 °С. Причем ступенька в области 750–800 °С для предварительно не замораживаемых образцов (кривые 1, 3) превращается в пик для образцов, прошедших замораживание. Кривая 3 была также представлена на рисунке 4.10 (глава 4) для идентификации обсуждаемых особенностей. Таким образом, на основании новейших данных особенности были идентифицированы следующим образом. Левая (750–800 °С) – результат разложения гидрида титана, правая (850–900 °С) – результат разложения гидрида циркония. Из рисунка видно также, что при замораживании образца интенсивность линии, связанной с гидридом, возрастает относительно линии, связанной с гидридом циркония, т. е. при замораживании формирование гидрида титана происходит с большей скоростью.

Результаты сравнения выходов водородсодержащих молекул по данным интегрирования спектров ТСГВ представлены в таблице 5.4. Кроме того, в предпоследней строке представлены данные по измерению содержания водорода (в массовых единицах) в соответствующих образцах, в последней строке – величины критической нагрузки (в Ньютонах) при измерении величины силы адгезии.

Таблица 5.4 – Сравнение выходов водорода и водородсодержащих молекул по данным интегрирования спектров ТСГВ с данными RHEN 602 и критической нагрузкой при измерении адгезии

Водород содержащие молекулы	Номера образцов							
	1		2		3		4	
	Абс.зн. H <sub>2</sub>	Отн. H <sub>2</sub>	Абс.зн. H <sub>2</sub>	Отн. H <sub>2</sub>	Абс.зн. H <sub>2</sub>	Отн. H <sub>2</sub>	Абс.зн. H <sub>2</sub>	Отн. H <sub>2</sub>
H <sub>2</sub>	5863,8	1	7258,5	1	9584,9	1	13071,4	1
CH	1523,9	0,26	1637,9	0,23	1836,0	0,19	2492,4	0,91
NH	2477,4	0,42	595,6	0,08	2076,8	0,22	683,8	0,05
OH	16770,7	2,86	2793,4	0,38	9093,8	0,95	3027,5	0,23
По данным RHEN 602, ppm	27,1		141,7		77,0		294,2	
Критич. нагрузка, Н	1,7		8,7		2,0		3,2	

Из сопоставления величин в строках таблицы 5.4 хорошо заметна корреляция между результатами, полученными тремя методами исследований (ТСГВ, RHEN 602, скрэч-тестинга), т. е., соответственно, между: а) выходом

водородсодержащих молекул, б) абсолютной концентрацией водорода в образцах, в) критической нагрузкой (силой адгезии).

### Выводы по главе 5

1. Вмороживание полученных образцов системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  в раствор морской соли в концентрации 32 ‰ при температуре  $-20^{\circ}C$  на 24 ч приводит к значительному (в  $\sim 5$  раз) увеличению адгезионной прочности покрытий, если они предварительно не насыщались водородом, и к значительному увеличению содержания водорода в образцах (в  $\sim 5,2$  раза).
2. Насыщение водородом исходных образцов системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  не оказывает значительного влияния на адгезионную прочность покрытий при их хранении в нормальных условиях.
3. Вмороживание насыщенных водородом образцов в арктический лед приводит к незначительному (в  $\sim 1,9$  раза) увеличению адгезионной прочности покрытий.
4. Впервые обнаружено формирование слоя гидридов титана и циркония в переходной области «покрытие  $TiN$  – подложка  $Zr-1\%Nb$ » при насыщении системы водородом.
5. Предложены схемы моделирования и собрана установка для моделирования влияния температуры и солености (имитация воздействия экстремальных условий Арктики) на приповерхностные слои металлов и адгезию защитных покрытий конструкционных и функциональных материалов в условиях материковой лаборатории.
6. С помощью установки (рисунок 5.1) и морозильной камеры проведены исследования воздействия пониженных ( $-4 - -20^{\circ}C$ ) температур и солености (32 ‰) на насыщение металлического титана и на адгезию покрытия системы  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ .

7. Обнаружено ускоренное формирование гидроксида титана в переходной области «покрытие TiN – подложка Zr-1%Nb» за время нахождения системы в замороженном состоянии.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлены режимы плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана и нанесения покрытия  $TiN_x$ , при которых скорость сорбции водорода системой  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  уменьшается от  $120 \times 10^{-4}$  до  $1,16 \times 10^{-4}$   $cm^3 H^2/(c \cdot cm^2)$  (более, чем на 2 порядка).
2. Установлены пороговые значения времени плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана и потенциала смещения на образце  $Zr-1\%Nb$ , при которых начинается формирование кратеров на имплантируемой поверхности.
3. Установлено, что при насыщении водородом методом Сиверта материалов с модифицирующим покрытием образуется блокирующий слой гидридов титана и циркония, препятствующий проникновению водорода в подложку.
4. Разработана процедура и установка для моделирования воздействия агрессивных факторов (пониженных температур и солености) окружающей среды (условия, приближенные к Арктическим). Проведены эксперименты по насыщению водородом материалов покрытия  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$  и испытания адгезии покрытий в указанных условиях.
5. Обнаружено, что электролитическое насыщение титана (основной элемент покрытий в системе  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ ) на основе электролита – раствора морской соли в дистиллированной воде 32 ‰ (промилле) – при пониженной температуре (0 –  $-4$  °C) (условия, близкие к условиям замерзающего моря) приводит к такой модификации приповерхностного слоя, когда более 90 % поглощенного водорода оказывается связанным в химических соединениях (в отличие от насыщения в нормальных условиях в том же электролите).
6. Выявлено, что адгезия покрытия в системе  $TiN_x/Ti/Zr-1\%Nb$ , полученного методами плазменно-иммерсионной ионной имплантации и вакуумного дугового осаждения на сплаве  $Zr-1\%Nb$ , выдержанного 24 ч при температуре  $-20$  °C и солености окружающей среды 32 ‰ (условия, близкие к условиям обледенения оборудования морских буровых платформ), возрастает

(критическая нагрузка увеличивается от 1,7 Н до 8,7 Н), если система предварительно не насыщалась водородом.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент

КТР – коэффициент термического расширения

ВДР – вакуумно-дуговой разряд

ПИИИ – плазменная ионная иммерсионная имплантация

ВДО – вакуумно-дуговое осаждение

ГЦК-решетка – гранецентрированная кубическая решетка

ГЦТ-решетка – гранецентрированная тетрагональная решетка

ОЦК-решетка – объемно-центрированная кубическая решетка

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ЗТВ – зона термического влияния

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ЭДС – электродвижущая сила

ДРСДВ – дисперсионная рентгеновская спектроскопия по длине волны

ВИМС – вторичная ионная масс спектрометрия

РФА – рентгенофазовый анализ

ОСПТР – оптическая спектроскопия плазмы тлеющего разряда

ЭДРА – энергодисперсионный рентгеновский анализ

ОЭС – Оже-электронная спектроскопия

ТСГВ – термостимулированное газовыделение

R<sub>H</sub> – радиусы атомов водорода

R<sub>M</sub> – радиусы атомов металла

R<sub>a</sub> – средняя арифметическая шероховатость

R<sub>q</sub> – средняя шероховатость по площади

T – температура

P – давление

A – ампер

В, мВ, кВ – вольт, милливольт, киловольт

Гц, кГц, МГц – герц, килогерц, мегагерц

нм, мкм, мм, см, м, км – нанометр, микрометр, миллиметр, сантиметр, метр, километр

с, мин – секунда, минута

Å – ангстрем

см – сантиметр

г – грамм

кВт – киловатт

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения

$\beta$  – ширина пика на половине высоты

$\theta$  – угол Брэгга

Н, мН – ньютон, миллиньютон

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цирконий и его сплавы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://emk24.ru/wiki/tsirkoniy\\_i\\_ego\\_splavy/](https://emk24.ru/wiki/tsirkoniy_i_ego_splavy/).
2. Применение циркония и его соединений [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.protown.ru](http://www.protown.ru).
3. Khatkhatay F. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water / F. Khatkhatay, L. Jiao, J. Jian et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Vol. 451. – № 1-3. – P. 346–351.
4. Sung J. H. Fretting damage of TiN coated zircaloy-4 tube / J. H. Sung, T. H. Kim, S. S. Kim // *Wear*. – 2001. – Vol. 250. – № 1-12. – P. 658–664.
5. Alat E. Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding / E. Alat, A. T. Motta et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – Vol. 478. – P. 236–244.
6. Ghasemi S. Corrosion behavior of reactive sputtered Ti/TiN nanostructured coating and effects of intermediate titanium layer on self-healing properties / S. Ghasemi, A. Shanaghi, P. K. Chu // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 326. – P. 156–164.
7. Чернов И. П. Накопление и удаление водородных дефектов при радиационной и термической обработке титана / И. П. Чернов, Ю. П. Черданцев, А. М. Лидер // *Физика и химия обработки материалов*. – 2002. – № 3. – С. 55–59.
8. Кривелевич С. А. Возможный механизм глубокого проникновения радиационных дефектов / С. А. Кривелевич, П. Н. Крылов, И. З. Юсупов // *Высокочистые вещества*. – 1995. – № 2. – С. 113–118.
9. Черданцев Ю. П. Методы исследования систем металл-водород: учеб. пособие / Ю. П. Черданцев, И. П. Чернов, Ю. И. Тюрин. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 286 с.
10. Pierron O. N. The influence of hydride blisters on the fracture of Zircaloy-4 / O. N. Pierron, D. A. Koss, K. S. Chan // *Journal of nuclear materials*. – 2003. – Vol. 322. – № 1. – P. 21–35.

11. Neureiter N. P. Lessons learned from the Fukushima nuclear accident for improving safety of US nuclear plants / N. P. Neureiter, B. J. Garrick, K. D. Crowley // The National academy of Sciences. – 2014. – 27 p.
12. Staehle R. W. Environment-induced Cracking of Metals / R. W. Staehle, R. P. Gangloff // Proceedings of the First International Conference on Environment-Induced Cracking of Metals, Kohler, Wisconsin, October 2–7, 1988, Ed. by and M. B. Ives, National Association of Corrosion Engineers, Houston. – 1990. – P. 561–612.
13. Gerberich W. W. Hydrogen plasticity interactions in stress corrosion cracking / W. W. Gerberich, P. Marsh, J. Venkataraman et al. // Corrosion-Deformation Interactions (CDI'92), Les Editions de Physique, Les Ulis. – 1993. – P. 325–353.
14. Terrani K. A. The kinetics of hydrogen desorption from and adsorption on zirconium hydride / K. A. Terrani, M. Balooch, D. Wongsawaeng et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 397. – № 1-3. – P. 61–68.
15. Hong E. Hydrogen-induced transformation superplasticity in zirconium / E. Hong, D. C. Dunand, H. Choe // International journal of hydrogen energy. – 2010. – Vol. 35. – № 11. – P. 5708–5713.
16. Zuzek E. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system / E. Zuzek, J. P. Abriata, A. S. Martín // Bulletin of alloy phase diagrams. – 1990. – Vol. 11. – № 4. – P. 385–395.
17. Никитенков Н. Н. Исследования накопления водорода в циркониевом сплаве методом термостимулированного газовыделения / Н. Н. Никитенков, И. П. Чернов, Ю. И. Тюрин и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 4. – С. 52–55.
18. Соменков В. А. Изменение объема при растворении водорода в переходных металлах и интерметаллических соединениях / В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн // Физика металлов и металловедение. – 1998. – Т. 86. – № 3. – С. 114.

19. Семенов К. Н. Химические аспекты проблемы «металлического» водорода / К. Н. Семенов, С. Н. Клямкин // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2000. – Т. 41. – № 2. – С. 142–143.
20. Fukai Y. The metal-hydrogen system: basic bulk properties / Y. Fukai // Springer Science & Business Media, 2006. – Vol. 21. – 446 p.
21. Liu L. First-principles study for strain effects on oxygen migration in zirconium / L. Liu, R. Tu, C. Linhua et al. // Computational Materials Science. – 2018. – Vol. 144. – P. 345–354.
22. Яртысь В. А. Структурная химия гидридов интерметаллических соединений / В. А. Яртысь, В. В. Бурнашева, К. Н. Семенов // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – № 4. – С. 529–562.
23. Somenkov V. A. Phase transitions of hydrogen in metals / V. A. Somenkov, S. S. Shil'stein // Progress in Materials Science. – 1980. – Vol. 24. – P. 267–335.
24. Khoda-Bakhsh R. Determination of the hydrogen site occupation in the  $\alpha$  phase of zirconium hydride and in the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of titanium hydride by inelastic neutron scattering / R. Khoda-Bakhsh, D. K. Ross // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1982. – Vol. 12. – № 1. – P. 15–24.
25. Westlake D. G. Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: geometric considerations / D. G. Westlake // Journal of the Less Common Metals. – 1983. – Vol. 90. – № 2. – P. 251–273.
26. Westlake D. G. A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaNi}_4\text{Al}$  and  $\text{LaNi}_4\text{Mn}$  / D. G. Westlake // Journal of the Less Common Metals. – 1983. – Vol. 91. – № 2. – P. 275–292.
27. Switendick A. C. Band structure calculations for metal hydrogen systems / A. C. Switendick // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1979. – Vol. 117. – № 117. – P. 89–112.
28. Straumal B. Grain boundary phase transitions and their influence on properties of polycrystals / B. Straumal, B. Baretzky // Interface Science. – 2004. – Vol. 12. – № 2-3. – P. 147–155.

29. Neogy S. Annealing studies on Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1 Fe alloys / S. Neogy, D. Srivastava, J. K. Chakravartty et al. // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2004. – Vol. 57. – №. 5. – P. 509–519.
30. Neogy S. Microstructural evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1 Fe alloys / S. Neogy // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2007. – Vol. 38. – № 3. – P. 485–498.
31. Banerjee S. Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys / S. Banerjee, P. Mukhopadhyay // Elsevier, 2010. – Vol. 12. – 615 p.
32. Попов С. Г. Теплоемкость в двухфазных областях и теплота фазовых превращений некоторых бинарных сплавов системы Zr-Mb / С. Г. Попов, В. Н. Проселков // Атомная энергия. – 2005. – Т. 99. – № 1. – С. 13–26.
33. Ivanova S. V. Hydrogen charging of zirconium parts in the process of manufacturing and operation: a factor limiting their life in VVER and RBMK reactors / S. V. Ivanova, A. K. Shikov, O. V. Bocharov // Metal science and heat treatment. – 2003. – Vol. 45. – № 7-8. – P. 321–327.
34. Weatherly G. C. The precipitation of  $\gamma$ -hydride plates in zirconium / G. C. Weatherly // Perspectives in Hydrogen in Metals. – 1986. – P. 449–460.
35. Baek J. H. Breakaway phenomenon of Zr-based alloys during a high-temperature oxidation / J. H. Baek, Y. H. Jeong // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – Vol. 372. – № 2-3. – P. 152–159.
36. Silva K.-R. F. Hydrogen diffusivity and hydride formation in rich-zirconium alloys used in nuclear reactors / K.-R. F. Silva, D. S. dos Santos, A. F. Robeiro et al. // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – Vol. 297-301. – P. 722–727.
37. Eadie R. L. Effect of stress on hydride precipitation in zirconium-2.5 % niobium and on delayed hydride cracking / R. L. Eadie, C. E. Coleman // Scripta metallurgica. – 1989. – Vol. 23. – № 11. – P. 1865–1870.
38. Kudiiarov V. Influence of surface state on hydrogen sorption by zirconium alloy Zr1Nb / V. Kudiiarov, M. Babikhina, N. Pushilina et al. // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2016. – Vol. 1772. – № 1. – P. 030019.



39. Garde A. M. Enhancement of aqueous corrosion of zircaloy-4 due to hydride precipitation at the metal-oxide interface / A. M. Garde // *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*. – ASTM International. – 1991. – P. 566–591.
40. Kido T. A study on enhanced uniform corrosion of Zircaloy-4 cladding during high burnup operation in PWRS / T. Kido // *Proceedings of the sixth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors*. – 1993. – Vol. 25. – P. 449–545.
41. Blat M. Detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zirconium alloys / M. Blat, D. Noel // *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*. – ASTM International 1996. – P. 319–337.
42. Blat M. Contribution to a better understanding of the detrimental role of hydrogen on the corrosion rate of zircaloy-4 cladding materials / M. Blat, L. Legras, D. Noel et al. // *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*. – ASTM International, 2000. – P. 563–591.
43. Dali Y. Corrosion kinetics under high pressure of steam of pure zirconium and zirconium alloys followed by in situ thermogravimetry / Y. Dali, M. Tupin, P. Bossis et al. // *Journal of Nuclear Materials*. – 2012. – Vol. 426. – № 1-3. – P. 148–159.
44. Couet A. Hydrogen pickup measurements in zirconium alloys: Relation to oxidation kinetics / A. Couet, A. T. Motta, R. J. Comstock // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Vol. 451. – № 1-3. – P. 1–13.
45. Bryner J. S. The cyclic nature of corrosion of Zircaloy-4 in 633 K water / J. S. Bryner // *Journal of nuclear materials*. – 1979. – Vol. 82. – № 1. – P. 84–101.
46. Wagner C. Beitrag zur theorie des anlaufvorgangs / C. Wagner // *Zeitschrift für physikalische Chemie*. – 1933. – Vol. 21. – № 1. – P. 25–41.
47. Tupin M. Hydrogen diffusion process in the oxides formed on zirconium alloys during corrosion in pressurized water reactor conditions / M. Tupin, F. Martin, C. Bisoret al. // *Corrosion Science*. – 2017. – Vol. 116. – P. 1–13.

48. Wagner C. Beitrag zur theorie des anlaufvorgangs / C. Wagner // Zeitschrift für physikalische Chemie. – 1933. – Vol. 21. – № 1. – P. 25–41.
49. Huang J. H. The ductile-brittle transition of a zirconium alloy due to hydrogen / J. H. Huang, S. P. Huang, C. S. Ho // Scripta metallurgica et materialia. – 1993. – Vol. 28. – № 12. – P. 1537–1542.
50. Yamanaka S. Characteristics of zirconium hydrogen solid solution / S. Yamanaka, D. Setoyama, H. Muta et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 372. – № 1-2. – P. 129–135.
51. Kim J. H. Effect of the hydrogen contents on the circumferential mechanical properties of zirconium alloy claddings / J. H. Kim // Journal of alloys and compounds. – 2007. – Vol. 431. – № 1-2. – P. 155–161.
52. Singh R. N. Stress-reorientation of hydrides and hydride embrittlement of Zr–2.5 wt% Nb pressure tube alloy / R. N. Singh, R. Kishore, B. P. Kashyap // Journal of nuclear materials. – 2004. – Vol. 325. – № 1. – P. 26–33.
53. Nilsson K. F. An elasto-plastic fracture mechanics based model for assessment of hydride embrittlement in zircaloy cladding tubes / K. F. Nilsson, N. Jakšić, V. Vokál // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 396. – № 1. – P. 71–85.
54. Le Saux M. Behavior and failure of uniformly hydrided Zircaloy-4 fuel claddings between 25 C and 480 C under various stress states, including RIA loading conditions / M. Le Saux, J. Besson, S. Carassou et al. // Engineering Failure Analysis. – 2010. – Vol. 17. – № 3. – P. 683–700.
55. Швед М. М. Измерение эксплуатационных свойств железа и стали под давлением водорода / М. М. Швед. – Киев: Наук. Думка, 1985. – 120 с.
56. Сыпченко В. С. Особенности накопления водорода в металлах при насыщении в плазме, электролите и в водородной атмосфере под давлением / В. С. Сыпченко, Н. Н. Никитенков, Т. И. Сигфуссон, Ю. И. Тюрин и др. // Известия РАН. Серия физическая. – М., 2012. – Т. 76. – № 6. – С. 794–797.
57. Баумбах Х. Неравновесные системы металл-водород. Титан, нержавеющая сталь / Х. Баумбах, М. Крениг, Ю. И. Тюрин, И. П. Чернов, Ю. П. Черданцев // Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 2002. – 350 с.

58. Кудияров В. Н. Особенности распределения водорода в титане ВТ1-0 в зависимости от способа насыщения: электролитическим способом и методом Сиверца / В. Н. Кудияров, А. М. Лидер, Н. С. Пушилина, Х. В. Кренинг // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2012. – № 11. – С. 10–15.
59. Гельд П. В. Водород в металлах и сплавах / П. В. Гельд, Р. А. Рябов – М.: *Металлургия*, 1974. – 272 с.
60. Матысина З. А. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах / З. А. Матысина, Д. В. Щур. – Д., 2002. – 420 с.
61. Карненко Г. В. Влияние водорода на свойства стали / Г. В. Карненко, Р. П. Крипякевич. – М.: *Металлургия*, 1962. – 198 с.
62. Zou J. X. Mechanisms of nanostructure and metastable phase formations in the surface melted layers of a HCPETreated D2 steel / J. X. Zou, T. Grosdidier, K. Chuang, Z. Dong // *ActaMaterialia*. – 2006. – V. 54. – № 20. – P. 5409–5419.
63. Галактионова Н. А. Водород в металлах / Н. А. Галактионова. – М.: *Металлургиздат*, 1967. – 302 с.
64. Андриевский Р. А. Материаловедение гидридов / Р. А. Андриевский. – М.: *Металлургия*, 1986. – 128 с.
65. Степанова Е. Н. Формирование ультрамелкозернистого состояния в сплаве Zr-1Nb методом, сочетающим обратимое легирование водородом и горячую пластическую деформацию / Е. Н. Степанова, Г. П. Грабовецкая, И. П. Мишин, В. С. Сыпченко и др. // *Известия высших учебных заведений «Физика»*, 2014. – Т. 57. – № 11/2. – С. 140–145.
66. Nikitenkov N. N. Features of the Plasma Saturation of Nanocrystalline and Coarse-Crystalline Titanium Samples with Hydrogen and Deuterium / N. N. Nikitenkov, Yu. I. Tyurin, T. I. Sigfusson, E. N. Kudryavtseva et al. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*, 2012. – V. 76. – № 6. – P. 803–806.
67. Lemaignan C. Zirconium alloys: properties and characteristics / C. Lemaignan // *Comprehensive Nuclear Materials*. – 2012. – Vol. 2. – P. 217–232.

68. Banerjee S. Nuclear applications: zirconium alloys / S. Banerjee, M. K. Banerjee // Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition). – 2001. – P. 6287–6299.
69. Krishnan R. Zirconium alloys in nuclear technology / R. Krishnan, M. K. Asundi // Proceedings of the Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences. – 1981. – Vol. 4. – № 1. – P. 41–56.
70. Киреев В. А. Курс химии: Ч. 2. Специальная для строительных институтов и факультетов. – М.: Высш. шк., 1975. – 236 с.
71. Jung Y. I. Effect of Cr on the creep properties of zirconium alloys / Y. I. Jung, Y. N. Seol, B. K. Choi et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 396. – № 2-3. – P. 303–306.
72. Couet A. Effect of alloying elements on hydrogen pickup in zirconium alloys / A. Couet, A. Motta, R. Comstock // Zirconium in the Nuclear Industry: 17th Volume. – ASTM International, 2015. – P. 479–514.
73. Alam T. A review on the clad failure studies / T. Alam, M. K. Khan, M. Pathak et al. // Nuclear Engineering and Design. – 2011. – Vol. 241. – № 9. – P. 3658–3677.
74. Cheol N. Effect of alloying elements on the thermal creep of zirconium alloys / N. Cheol, K. H. Kim, M. H. Lee et al. // Nuclear Engineering and Technology. – 2000. – Vol. 32. – № 4. – P. 372–378.
75. Pahutová M. Martensitic zirconium alloys: influence of chemical composition on creep characteristics / M. Pahutová, K. Kucharová, J. Cadek // Journal of Nuclear Materials. – 1985. – Vol. 131. – № 1. – P. 20–31.
76. Isobe T. Development of highly corrosion resistant zirconium-base alloys / T. Isobe, Y. Matsuo // Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium. – ASTM International, 1991. – P. 346–367.
77. Chun Y. B. Effect of Mo on recrystallization characteristics of Zr-Nb-(Sn)-Mo experimental alloys / Y. B. Chun, S. K. Hwang, M. H. Kim et al. // Journal of Nuclear Materials. – 1999. – Vol. 265. – № 1-2. – P. 28–37.
78. Yang H. Effects of alloying elements (Sn, Nb, Cr, and Mo) on the microstructure and mechanical properties of zirconium alloys / H. Yang, J. Shen, Y. Matsukawa et

- al. // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2015. – Vol. 52. – № 9. – P. 1162–1173.
79. Хеландер Т., Лундберг М. и Йенссон Б. Патент России RU 2518812 С2, 2009.
80. Займовский А. С. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А. С. Займовский, А. В. Никулина, Н. Г. Решетников. – М.: Энергоиздат, 1981. – 232 с.
81. Novikov V. Some results on the properties investigations of Zirconium alloys for VVER-1000 fuel cladding / V. Novikov, V. Markelov, A. Gusev. et al. // 9. International conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support; Helena Resort (Bulgaria). – 2011. – Vol. 43. – P. 459–467.
82. Кашкаров Е. Б. Формирование градиентных структур TiN/Ti/Zr-1Nb вакуумными ионно-плазменными методами для защиты от проникновения водорода: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Томск, 2018. – 138 с.
83. Zhong W. Performance of iron–chromium–aluminum alloy surface coatings on Zircaloy 2 under high-temperature steam and normal BWR operating conditions / W. Zhong, P. Mouche, X. Han et al. // *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: master thesis. – Urbana, 2014. – 85 p.
85. Daub K. Investigation of the impact of coatings on corrosion and hydrogen uptake of Zircaloy-4 / K. Daub, R. V. Nieuwenhove, H. Nordin // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 467. – P. 260–270.
86. Пушилина Н. С. Исследование модификации поверхности циркониевого сплава импульсным электронным пучком: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Т., 2011. – 18 с.
87. Чернов И. П. Свойства и структурное состояние поверхностного слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным пучком и насыщенного водородом / И. П. Чернов, С. В. Иванова, М. Х. Кренинг и др. // *Журнал технической физики*. – 2012. – Т. 82. – № 3. – С. 81–89.

88. Mahapatra R. Ultrathin oxynitride films grown on Si<sub>0.74</sub>Ge<sub>0.26</sub>/Si heterolayers using low energy plasma source nitrogen implantation / R. Mahapatra, S. Maikap, G. S. Kar et al. // *Solid-state electronics*. – 2005. – Vol. 49. – № 3. – P. 449–452.
89. Анищик В. М. Модификация инструментальных материалов ионными и плазменными пучками / В. М. Анищик, В. В. Углов. – Минск: Изд-во БГУ, 2003. – 191 с.
90. Brown I. G. Metal vapor vacuum arc ion sources / I. G. Brown // *Review of scientific instruments*. – 1992. – Vol. 63. – № 4. – P. 2351–2356.
91. Kashkarov E. B. High-intensity low energy titanium ion implantation into zirconium alloy / E. B. Kashkarov, A. I. Ryabchikov, N.S. Pushilina et. al. // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 439. – P. 106–112.
92. Рябчиков А. И., Степанов И. Б. Патент России RU 2097868 С1, 1998.
93. Ryabchikov A. I. Investigations of metal-plasma flows filtered from microparticle fraction in vacuum arc evaporators/ A. I. Ryabchikov, I. B. Stepanov // *Review of scientific instruments*. – 1998. – Vol. 69. – № 2.– P. 810–812.
94. Kudiiarov V. N. Application of automated complex Gas Reaction Controller for hydrogen storage materials investigation / V. N. Kudiiarov, L. Gulidova, N. S. Pushilina et. al. // *Advanced Materials Research*. – Trans Tech Publications. – 2013. – Vol. 740. – P. 690–693.
95. Центр коллективного пользования: Физика и технология микро- и наноструктур [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ipmckp.ru/ru/equipment/tof\\_sims](http://ipmckp.ru/ru/equipment/tof_sims).
96. Valigi M. Metastable phase formation in the TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub> and CdOZrO<sub>2</sub> systems / M. Valigi, D. Gazzoli, E. Incocciati et al. // *Solid state ionics*. – 1997. – Т. 101. – P. 597–603.
97. Capel F. Titanium local environment and electrical conductivity of TiO<sub>2</sub>-doped stabilized tetragonal zirconia / F. Capel, C. Moure, P. Duran et al. // *Journal of materials science*. – 2000. – Т. 35. – № 2. – P. 345–352.

98. Hodgson S. N. B. The effect of titanium oxide additions on the properties and behaviour of Y-TZP / S. N. B. Hodgson, J. Cawley // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2001. – Т. 119. – № 1. – P. 112–116.
99. Colomer M. T. Structure, Microstructure, and Mixed Conduction of [(ZrO<sub>2</sub>) 0.92 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 0.08] 0.9 (TiO<sub>2</sub>) 0.1 / M. T. Colomer, J. R. Jurado // *Journal of solid-state chemistry*. – 2002. – Т. 165. – № 1. – P. 79–88.
100. Kudiiarov V. N. The investigation of hydrogenation influence on structure changes of zirconium with nickel layer / V. N. Kudiiarov, Y. Bordulev, R. Laptev et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2016. – Т. 135. – № 1. – P. 012022.
101. Научно-исследовательская лаборатория «Исследование изделий нано- и микросистемной техники» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.miet.ru/structure/s/1541/e/65150/311>.
102. Сутыгина А. Н. Влияние плазменно-иммерсионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr-1Nb на физические свойства и сорбцию водорода: маг. дис. – Томск, 2017. – 104 с.
103. Peng D. Influence of aluminum ions implantation on corrosion behavior of zircaloy-2 alloy in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / D. Peng, X. D. Bai, B. S. Chen // *Journal of Wuhan University of Technology--Materials Science Edition*. – 2007. – Т. 22. – № 3. – P. 394–399.
104. Christian J. *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage* / J. Christian, J. P. Pereira-Ramos, M. Anton // Kluwer, Dordrecht. – 2002. – P. 1–8.
105. Umerova S. O. Formation features of thin bilayer objects «conductor - dielectric» obtained by screen printing method / S. O. Umerova, I. O. Dulina, A. V. Ragulya // *International conference «Nanomaterials: Application and properties»*. – 2014. – Vol. 3. – № 1. – P. 01NTF04-1-01NTF04-6.
106. Nikitenkov N. N. Study of the plasma immersion implantation of titanium in stainless steel / N. N. Nikitenkov, A. N. Sutygina, I. A. Shulepov et al. // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2015. – V.81. – 6 p.

107. Никитенков Н. Н. Ионно-иммерсионная имплантация алюминия в титан VT1-0 / Н. Н. Никитенков, А. Н. Сутыгина, И. А. Шулепов и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 2. – С. 131–133.
108. Сутыгина А. Н. Влияние плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана на структуру, морфологию и состав приповерхностного слоя сплава Zr-1Nb / А. Н. Сутыгина, Н. Н. Никитенков, Е. Б. Кашкаров и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 4. – С. 74–80.
109. Cleveland Ch. L. Dynamics of Cluster-Surface Collisions / Ch. L. Cleveland, U.Landman. Science. – 1992. – V. 257. – P. 355–361.
110. Андреев А. А. Ускорение ионов, электронов и рентгеновское излучение в катодном пятне вакуумной дуги / А. А. Андреев // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. – № 5. – С. 69–72.
111. Anders A. Pulsed dye laser diagnostics of vacuum arc cathode spots / A. Anders, S. Anders, B. Juttner et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1992. – V. 20. – P. 466–472.
112. Popok V. N. Energetic cluster ion beams: Modification of surfaces and shallow layers / V. N. Popok // Materials Science and Engineering. – 2011. – V. 72. – P. 137–157.
113. Смирнов Б. М. Кластерная плазма / Б. М. Смирнов // УФН. – 2000. – Т. 170. – № 5. – С. 495–534.
114. Макаров Г. Н. Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью / Г. Н. Макаров // УФН. – 2006. – V. 176. – № 2, 4. – С. 95.
115. Colla T. J. Sputtering of Au (111) induced by 16-keV Au cluster bombardment: Spikes, craters, late emission, and fluctuations / T. J. Colla, R. Aderjan, R. Kissel, H. M. Urbassek // Physical review B. – 2000. – V. 62. – № 12. – P. 8497.
116. Allen L. P. Nanoscale surface texturing by impact of accelerated condensed-gas nanoparticles / L. P. Allen, D. B. Fenner, C. Santeufemio et al. // Proceedings of SPIE. – 2002. – V. 4806. – P. 225.



117. Rosen E. J. L. Theoretical and Experimental Studies Related to the Compositional and Microstructural Evolution of Alumina Thin Films: PhD- Dissertation: Rheinisch – Westfälischen Technischen Hochschule Aachen. – 2004. –137 p.
118. Гашков М. А. Модель расплескивания жидкого металла в катодном пятне вакуумного дугового разряда / М. А. Гашков, Н. М. Зубарев, О. В. Зубарева // ЖЭТФ. – 2016. –Т.149. – № 4. – С. 896–908.
119. Mesyats G. A. Hydrodynamics of the molten metal in a vacuum arc cathode spot at near-threshold currents / G. A. Mesyats, N. M. Zubarev // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – P. 293–301.
120. Федосеев В. Б. О неэкстенсивном поведении термодинамической системы в условиях внешнего поля / В. Б. Федосеев // IX Всероссийская научная конференция «Нелинейные колебания механических систем». – 2013. – С. 915–922.
121. Johansen O. A. Reactive Arc Vapor Ion Deposition of TiN, ZrN and HfN / O. A. Johansen, J. H. Dontje, R. L. D. Zenner // Thin Solid Films. – 1987. – Vol. 153 (1-3). – P. 75–82.
122. Leoni M. (Ti, Cr) N and Ti/TiN PVD Coatings on 304 Stainless Steel Substrates: Texture and Residual Stress / M. Leoni, P. Scardi, S. Rossi et al. // Thin Solid Films. – 1991. – Vol. 345 (2). – P. 263–269.
123. Popok V. N. Energetic cluster ion beams: Modification of surfaces and shallow layers / V. N. Popok // Materials Science and Engineering. – 2011. – V. 72. – P. 137–157.
124. Popok V. N. Campbell E.E.B. Beams of atomic clusters: effects on impact with solids / V. N. Popok // Reviews on Advanced Materials Science. – 2006. – V. 11. – P. 19–45.
125. Johnston R. L. Atomic and Molecular Clusters / R. L. Johnston. – Department of Physics and Astronomy, University of Sussex, Brighton, UK, 2002. – 256 p.
126. Tyurin Yu. I. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating / Yu. I. Tyurin,

- V. S. Sypchenko, N. N. Nikitenkov et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 20223–20238.
127. Томашов Н. Д. Коррозия и защита титана / Н. Д. Томашов, Р. М. Альтовский. – М.: Машгиз, 1963. – 168 с.
128. Никитенков Н. Н. Водородное охрупчивание в условиях Арктики / Н. Н. Никитенков, Ю. И. Тюрин, В. С. Сыпченко и др. // *Материалы, технологии и техника для освоения Арктики и Сибири: Сборник тезисов III международной конференции*. – Томск, 2018. – С. 65.
129. Bull S. J. Residual-Stress in Ion-Assisted Coatings. *Surface & Coatings Technology* / S. J. Bull, A. M. Jones, A. R. McCabe // *Surface and Coatings Technology*. – 1992. – V. 54 – P. 173–179.
130. Wiklund U. Cracking Resistance of Thin Hard Coatings Estimated by Four-Point Bending / U. Wiklund, M. Bromark, P. Hedenqvist et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 1997. – V. 91. – P. 57–63.
131. Овчинников И. И. Влияние водородосодержащей среды при высоких температурах и давлениях на поведение металлов и конструкций из них / И. И. Овчинников, И. Г. Овчинников // *Интернет-журнал Науковедение*. – 2012. – № 4. – С. 95.
132. Природа и причины хрупких разрушений [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://oitsp.ru/welding\\_article/priroda-i-prichiny-hrupkih-razrusheniy](http://oitsp.ru/welding_article/priroda-i-prichiny-hrupkih-razrusheniy).
133. Коррозия металлов. Виды коррозии металлов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/korroziya-metallov.html>.
134. Состав морской воды [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://900igr.net/prezentacija/geografija/gidrologija-okeanov-i-morej-145638/sostav-morskoj-vody-28.html>.
135. Huang M. Effects of substrate temperature on aluminum nitride films by reactively magnetron sputtering. / M. Huang, L. Zhang, L. Wang et al. // *Xiyou Jinshu (Chinese Journal of Rare Metals)*. – 2011. – № 5. – V. 35. – P. 715–718.

136. Электронное строение и свойства кислородсодержащих комплексных соединений и оксидных структур [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pandia.ru/text/80/599/20996.php>.
137. Deng Y. Effect of cryogenic treatment on mechanical properties of TiN coated cemented carbide. / Y. Deng, C. Nie, Y. Ding et al. // Transactions of materials and heat treatment. – 2012. – Vol. 9. – P. 107–111.