

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Э110 ОСАЖДЕНИЕМ МНОГОСЛОЙНЫХ Zr/ZrN ПОКРЫТИЙ И ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ**В.А. Белоус, С.А. Леонов, Г.И. Носов, В.М. Хороших, Н.С. Ломино,
Г.Н. Толмачева, М.А. Бровина, И.Г. Ермоленко***Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ “ХФТИ”
Украина*

Поступила в редакцию 12.01.2009

Представлены результаты экспериментов по получению и изучению свойств многослойных Zr/ZrN покрытий на сплаве Э110 при их осаждении из плазмы вакуумно-дугового разряда. Получены “разгруженные” многослойные Zr/ZrN конденсаты, состоящие из чередующихся мягких, пластичных тонких слоев чистого циркония и твердых тонких слоев ZrN. Многослойные Zr/ZrN конденсаты отличаются от толстых нитридных покрытий меньшими внутренними напряжениями, отсутствием трещин, высокой адгезией к подложке и между слоями. Изучены свойства многослойных Zr/ZrN конденсатов: электрохимическое поведение с помощью потенциостатического метода и механические свойства с помощью метода наноиндентирования. Полученные градиентные наноструктурные Zr/ZrN конденсаты отличаются повышенной твердостью и коррозионной стойкостью. Рассмотрено влияние облучения ионами Zr⁺ и Ar⁺ на твердость и коррозию Zr/ZrN конденсатов.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно возрастающие требования по увеличению ресурса и безопасности современных АЭС вызывают необходимость проведения работ по повышению коррозионной стойкости и прочности циркониевых сплавов, используемых для изготовления твэлов. Традиционный путь улучшения свойств циркониевых сплавов – создание новых сплавов, способных работать в жестких условиях, является дорогим, продолжительным и практически исчерпанным. Другой перспективный и экономически оправданный путь повышения эксплуатационных свойств циркониевых сплавов – модификация поверхности изделий и создание тонких приповерхностных слоев, которые отличаются по составу, структуре и свойствам от основного металла, из которого они сделаны. В последнее время среди способов модификации поверхности изделий и создания тонких наноструктурных поверхностных слоев находят все более широкое применение методы ионно-плазменного осаждения металлов и ионной имплантации металлов и сплавов [1 – 4].

В качестве покрытий в данной работе выбраны покрытия на основе нитрида циркония ZrN. Их применение обусловлено тем, что нитрид циркония имеет высокие твердость и температуру плавления, химическую стабильность, высокое сопротивление коррозии и износоустойчивость. Однако толстые покры-

тия ZrN характеризуются высокими внутренними напряжениями, хрупкостью, которая приводит к трещинообразованию и плохой адгезии покрытий [3]. В данной работе использовались “разгруженные” многослойные Zr/ZrN покрытия. Такие системы отличаются меньшими внутренними напряжениями, отсутствием трещин, высоким адгезией к подложке и между слоями. В ряде работ [1, 5, 6] была показана высокая эффективность легирования нитридных покрытий для повышения их твердости и коррозионной стойкости некоторыми элементами (Si, Al, Y, Ni, Zr, Ag и др.), нерастворимыми в равновесных условиях.

В данной работе приведены результаты исследований по модификации поверхности сплава Э110 осаждением ионно-плазменных многослойных Zr/ZrN покрытий и ионным облучением, по изучению электрохимического поведения сплава Э110 с Zr/ZrN покрытиями потенциостатическим методом и по изучению механических свойств сплава методом наноиндентирования. Также показаны результаты облучения многослойных Zr/ZrN конденсатов ионами Ar⁺ и Zr⁺ с целью повышения коррозионной стойкости и твердости таких конденсатов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе исследовались многослойные Zr/ZrN покрытия, состоящие из чере-

дующихся мягких, пластичных тонких слоев чистого циркония и твердых тонких слоев ZrN. При этом слои чистого Zr обеспечивали разгрузку внутренних механических напряжений и высокую прочность сцепления с подложкой, а слои ZrN обеспечивали высокую твердость покрытия.

Многослойные Zr/ZrN покрытия получены методом вакуумно-дугового осаждения на серийной вакуумной установке типа “Булат-6”, оснащенной термокатодным источником газовой плазмы и высоковольтной системой доускорения ионов. Покрытия осаждали на неподвижные полированные образцы из сплава Э110 в виде дисков диаметром 12 мм из плазменных потоков, генерируемых вакуумной дугой. В качестве катода источника металлической плазмы использовали иодидный цирконий. Осаждению покрытий предшествовала операция ионной очистки, которая за счет ионной бомбардировки позволяла нагреть поверхность образцов до температуры выше 500 К и очистить ее от поверхностных загрязнений и оксидных пленок. Энергия ионов зависела от приложенного к подложке с образцами отрицательного потенциала. В режиме нагрев-очистка напряжение на подложке достигало 0,8 кВ, в режиме конденсации – 150 – 200 В. Процесс ионной очистки приводил к образованию переходной зоны между покрытием и подложкой и обеспечивал высокую прочность сцепления.

Из-за наличия микрокапель в плазменном потоке, генерируемом вакуумной дугой, без применения систем фильтрации плазменного потока, получить покрытия с наноструктурой весьма проблематично. Для образцов, имеющих небольшие размеры (диски диаметром не более 50 мм), можно обойтись без сложных и громоздких систем сепарации плазмы, получая покрытия на обратной, по отношению к катоду источника плазмы, поверхности подложки.

Скорости нанесения покрытий в этом случае существенно зависят от давления и природы напускаемого в камеру газа (рис. 1). Так, для циркония, в присутствии аргона максимальная скорость нанесения покрытия достигается при давлении $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Тор, и составляет ~ 1 нм/сек. Для нитрида циркония, при давлении азота $2 \cdot 10^{-2}$ Тор скорость осаждения составляет ~ 8 нм/сек. Периодически чередуя с необходимым интервалом напуск соответ-

ствующих газов в вакуумную камеру, можно получать слои из Zr, напуская Ar, и слои ZrN, напуская азот.

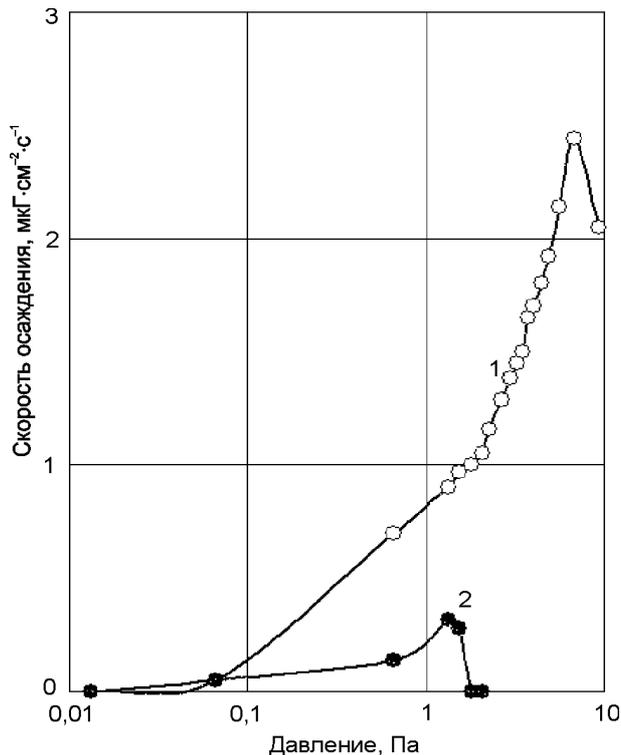


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения конденсата от давления азота 1 и аргона 2 в камере при отрицательном напряжении подложки 150 В и токе дуги 100 А.

Многослойные покрытия содержали от 20 до 200 чередующихся слоев из Zr и ZrN. Толщина каждого слоя составляла ≤ 50 нм. Максимальная толщина многослойного покрытия составляла 10 мкм.

Для модификации многослойных Zr/ZrN конденсатов использовали имплантацию ионов Ag^+ с энергией 20 кэВ с помощью термоэмиссионного источника газовой плазмы [7]. Для легирования поверхностного слоя ZrN на многослойном покрытии также использовали имплантацию полиэнергетических ионов Zr^+ (энергия ионов $15 \div 60$ кэВ), экстрагируемых из металлической плазмы электродугового источника [8], при подаче на подложку высокого отрицательного потенциала.

Для анализа поверхности образцов с многослойными покрытиями использовали: методы рентгеноструктурного анализа и потенциостатического изучения электрохимического поведения металлов. Для изучения механических характеристик Zr/ZrN конденсатов использовался метод наноиндентирования с помощью прибора Nano Indenter G200 [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

При осаждении нитрида циркония вакуумно-дуговым методом выбор давления (p) азота оказывает большое влияние на скорость осаждения конденсата ($V_{ос}$), микротвердость (H_{μ}) и фазовый состав конденсата. На рис. 1 представлена зависимость скорости осаждения конденсата от давления азота в вакуумной камере. При давлении менее $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па осажденный конденсат состоял из чистого циркония, а при давлении азота $\sim 6,65 \cdot 10^{-2}$ Па конденсат формировался из нитридов циркония.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали присутствие в поверхности конденсата ZrN α -фазы, что согласуется с данными работы [10]. В работе [11], отмечается, что двойная диффузионная система ZrN состоит из однофазных слоев, причем наиболее высокое содержание диффундирующего азота имеет поверхностный слой.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ Zr/ZrN ПОКРЫТИЙ

Коррозионные свойства образцов с многослойными Zr/ZrN покрытиями изучали с помощью анодных поляризационных кривых, полученных потенциостатическим методом при температуре $+92$ °С в реакторной воде.

На рис. 2 представлены анодные поляризационные кривые для сплава Э110: исходного (1); с многослойными Zr/ZrN покрытиями (2) и с многослойными Zr/ZrN покрытиями, дополнительно облученных ионами Ar^+ (3).

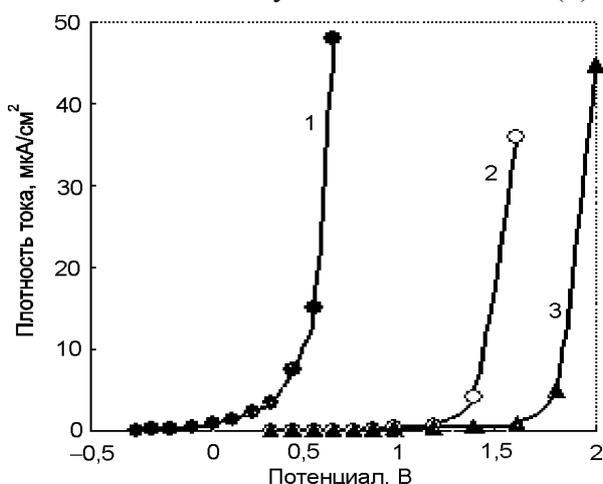


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов из циркониевого сплава Э110, полученные в реакторной воде: 1 – исходный образец; 2 – образец с многослойным покрытием Zr/ZrN; 3 – образец с многослойным покрытием, после имплантации ионами Ar^+ .

Анализ полученных результатов показал, что нанесение многослойного покрытия приводит к уменьшению коррозионных токов, изменению собственного электрохимического потенциала сплава, сдвига процесса питтингообразования в область потенциалов $1 \div 1,2$ В. Дополнительная модификация поверхности многослойного конденсата Zr/ZrN имплантацией ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ и дозой ионного облучения 10^{17} ион/см² приводит к дальнейшему замедлению коррозии сплава Э110 и к сдвигу области питтингообразования до $1,4 \div 1,6$ В.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ Zr/ZrN ПОКРЫТИЙ

Важное значение для изучения механических свойств материалов имеют измерения микротвердости в поверхностном слое. Традиционный метод измерения микротвердости (например, с помощью микротвердомера ПНТ-3) наряду с такими достоинствами как простота и высокая локальность имеет недостаток, заключающийся в том, что испытания могут проводиться только при больших нагрузках, что не позволяет достоверно испытывать тонкие пленки толщиной меньше нескольких микрон. Это обстоятельство ограничивает возможность применения метода для изучения тонких слоев поверхности материалов. В последнее время для исследования механических свойств материалов в наномасштабе широко применяется техника наноиндентирования [8], позволяющая измерять нанотвердость и модуль Юнга при глубине слоя меньше 1 мкм. В отличие от обычных твердомеров на этом приборе не нужно определять оптическим методом площадь отпечатка для нахождения твердости. Вместо этого в ходе испытаний непрерывно регистрируется зависимость положения индентора относительно поверхности образца в зависимости от приложенной нагрузки. Это позволяет определить глубину отпечатка без получения его изображения.

Вследствие осаждения покрытий изменяется морфология поверхности образцов.

На рис. 3а, б, в, г приведены фотографии поверхности образцов из сплава Э110 до, и после осаждения Zr/ZrN покрытий. На фотографиях видны отпечатки после уколов иглы наноиндентера (при нагрузках 1 и 10 г).

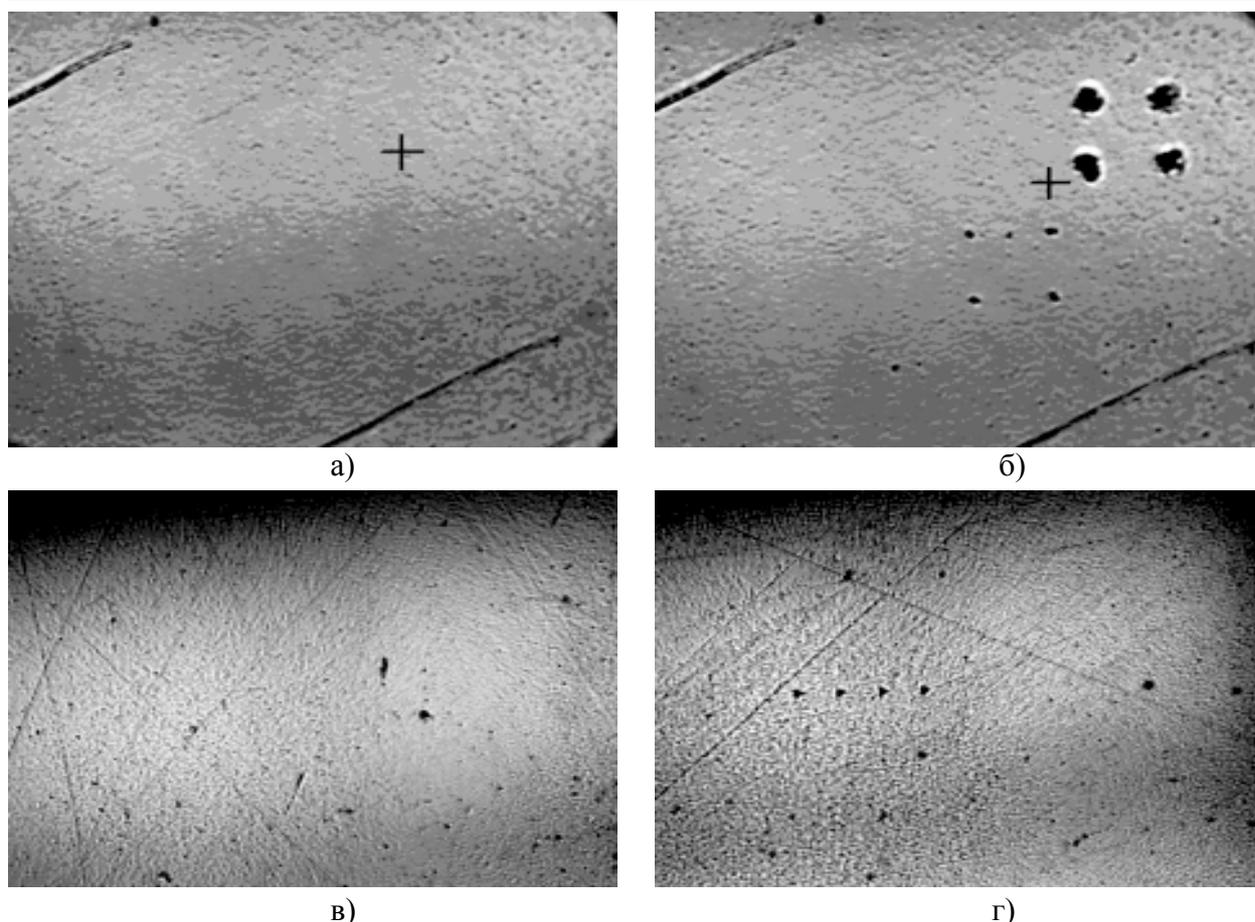


Рис. 3. Фотографии поверхности образцов из сплава Э110, X250. а) исходная поверхность перед nanoиндентированием; б) исходная поверхность после nanoиндентирования; в) поверхность образца после нанесения Zr/ZrN покрытия (два слоя по 100 нм); г) поверхность после нанесения многослойного Zr/ZrN покрытия (20 чередующихся слоев из Zr и ZrN толщиной по 70 нм каждый).

На рис. 4 представлены результаты измерений твердости поверхности образца из сплава

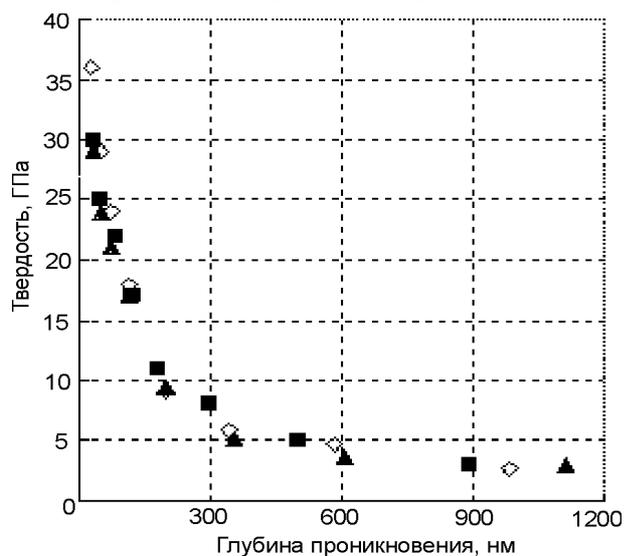


Рис. 4. Зависимость твердости поверхности образца из сплава Э110 после осаждения многослойных Zr/ZrN покрытий (20 чередующихся слоев из Zr и ZrN толщиной по 70 нм каждый) от глубины поверхностного слоя, снятая с помощью nanoиндентирования для трех разных точек поверхности.

Э110 после осаждения многослойных Zr/ZrN покрытий (20 чередующихся слоев Zr и ZrN толщиной по 70 нм каждый), от глубины поверхностного слоя, полученные с помощью nanoиндентирования для трех точек поверхности.

На рис. 5 представлены зависимости нанотвердости поверхности сплава Э110 исходного и с покрытиями от глубины поверхностного слоя, построенные по результатам nanoиндентирования при последовательном увеличении глубины проникновения индентера в поверхность образцов.

Из результатов измерений, представленных на рис. 4 и 5 видно, что после осаждения покрытия Zr/ZrN на сплав Э110 в поверхности формируется нанослой с повышенной твердостью. Так, максимальная нанотвердость образца с двухслойным покрытием достигает 15 ГПа в сравнении с 2,2 ГПа для исходного образца, а для многослойного Zr/ZrN конденсата (20 слоев) максимальная нанотвердость достигает 38 ГПа. Причем

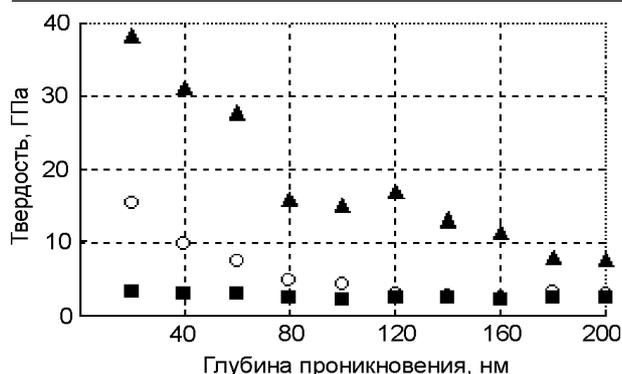


Рис. 5. Зависимости нанотвердости поверхности образцов из сплава Э110: исходного (○); после осаждения двухслойного Zr/ZrN покрытия (по 100 нм) (□) и после осаждения многослойных Zr/ZrN покрытий из 20 чередующихся слоев толщиной по 70 нм каждый (▲), от глубины поверхностного слоя.

нанотвердость поверхности модифицированных образцов при увеличении глубины поверхностного слоя от 10 до 80 нм плавно уменьшалась от 38 до 15 ГПа (для многослойного Zr/ZrN покрытия) и от 15 до 5 ГПа (для двухслойного).

На рис. 6 и 7 показаны зависимости модуля Юнга для исходного образца и образца с многослойным покрытием.

Модуль Юнга, который характеризует сопротивление материала растягиванию/сжатию при упругий деформации, также изменяется после осаждения Zr/ZrN покрытий (рис. 7).

Необходимо отметить, что высокая твердость полученных конденсатов сочетается с хорошей пластичностью, на что указывает отсутствие сколов и изломов на отпечатках алмазной пирамиды при измерении микротвердости поверхности с Zr/ZrN покрытиями.

Образец из сплава Э110 с многослойным Zr/ZrN покрытием был подвержен облучению полиэнергетическими ионами Zr⁺ с энергией 15 ÷ 60 кэВ при дозе 5·10¹⁷ ион/см². Вследствие такого облучения максимальная нанотвердость поверхности многослойного конденсата увеличилась до 40 ГПа.

Увеличение твердости слоев ZrN и многослойного конденсата в целом обусловлено образованием пресыщенного твердого раствора азота в кристаллической решетке циркония, фазового упрочнения за счет образования нитрида циркония, образование твердого раствора на основе решетки нитрида циркония [1]. Предполагается, что твердые состояния в нитридных композитах достигаются в результате подавления процессов роста зародышевых трещин, генерации и

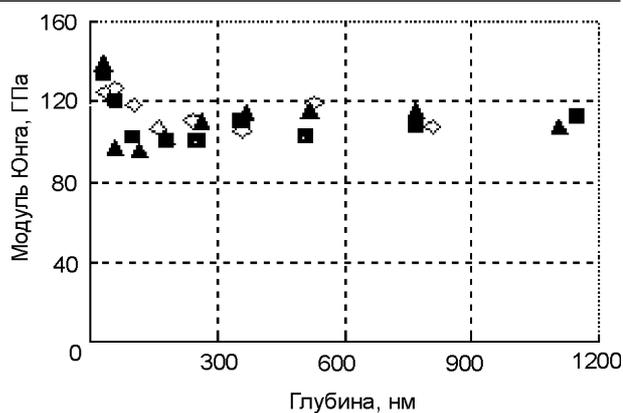


Рис. 6. Зависимость модуля Юнга от глубины слоя для исходного образца из сплава Э110, снятая для трех точек поверхности.

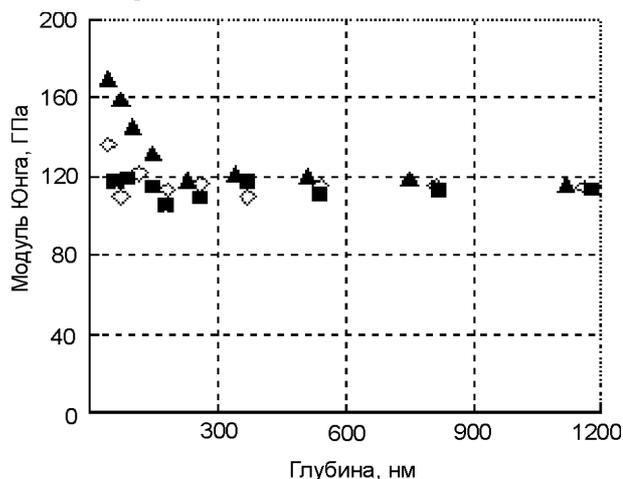


Рис. 7. Зависимость модуля Юнга от глубины слоя для образца из сплава Э110 с двухслойным Zr/ZrN покрытием, снятая для трех точек поверхности.

распространения дислокаций с уменьшением размеров зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном исследовании многослойные покрытия на основе нитридов циркония синтезировали на подложках из сплава Э110 из плазменного потока методом вакуумно-дугового осаждения. Получены многослойные наноструктурные Zr/ZrN покрытия с толщиной чередующихся слоев Zr и ZrN от 50 нм до 100 нм при общей толщине покрытия от 0,2 до 10 мкм. Эти конденсаты отличаются высокой твердостью, сочетающейся с хорошей пластичностью, высокой адгезией и высокой коррозионной стойкостью. В результате изучения электрохимического поведения сплава Э110 с многослойными Zr/ZrN покрытиями установлено, что нанесение таких покрытий приводит к уменьшению коррозионных токов, изменению собственного электрохимического потенциала сплава

Э110, к сдвигу процесса питтингообразования в область потенциалов $1 \div 1,2$ В. Облучение поверхности многослойного Zr/ZrN конденсата ионами Ar^+ приводит к дальнейшему замедлению коррозии сплава и к сдвигу области питтингообразования до $1,4 \div 1,6$ В. Результаты измерений, сделанных с помощью метода наноиндентирования, показали, что после осаждения многослойных Zr/ZrN конденсатов на сплав Э110 на поверхности формируется наноструктурный слой с повышенной твердостью. Максимальная нанотвердость образца с двухслойным покрытием достигает 15 ГПа в сравнении с 2,2 ГПа для исходного образца, а для многослойного Zr/ZrN конденсата (20 слоев) максимальная нанотвердость достигает 38 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коротаяев А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Савостиков В.М., Тюменцев А.Н. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия//Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 3, № 5. – С. 103-116.
2. Anders Andre. Metal Plasmas for the Fabrication of Nanostructures//Journ. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – № 40. – P. 2272-2284.
3. Асанов Б.У., Макаров В.П. Нітридні покриття, отримані вакуумно-дуговим осадженням// Вісник КPCУ. №2, 2002 р. С.3-8.
4. Straumal B.B., Vershinin N.F., Asrian A.A., Rabkin E., Kroeger R. Nanostructured Vacuum Arc Deposited Titanium coatings//Mater. Phys. Mech. – 2002. – № 5. – P. 39-42.
5. Musil J., Polakova H. Hard nanocomposite Zr-Y-N coating, correlation between hardness and structure//Surf. And Coatings Technol.– 2000. – Vol. 127. – P. 99-106.
6. Veprek S., Veprek-Heiman M.G., Kavrankova P., Prohazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites//Thin Solid Films. – 2005. – Vol.125. – P.322-330.
7. Белоус В.А., Носов Г.И., Поляшенко Р.Ф., Рекова Л.П. О влиянии облучения ионами аргона на свойства поверхности сплава Zr + 1%Nb//Сб. трудов межгос. научно-технич. конф. “Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике”. – Алушта, Украина. – Харьков: ВАНТ.–1999. – С.103-106.
8. Аксенов И.И., Хороших В.М. Потоки частиц и массоперенос в вакуумной дуге. Обзор//М. ЦНИИ Атоминформ. – 1984. – С. 13-18.
9. Дуб С.Н., Новиков Н.В. Испытания твердых тел на нанотвердость//Сверхтвердые материалы.– 2004. – № 6. – С. 1-18.
10. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов/Пер. с англ.–1962. Т. 2. – С.1454-1456.
11. Миллер Г.Л. Цирконий. – М.:, 1985. – 199 с.

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ СПЛАВУ E110 ОСАДЖЕННЯМ БАГАТОШАРОВИХ Zr/ZrN ПОКРИТТІВ І ІОННИМ ОПРОМІНЕННЯМ

В.А. Білоус, С.О. Леонов, Г.І. Носов,
В.М. Хороших, М.С. Ломіно, Г.Н. Толмачева,
М.О. Бровина, І.Г. Ермоленко

Представлено результати експериментів по одержанню й вивченню властивостей багатошарових Zr/ZrN покриттів на сплаві E110 при їхньому осадженні із плазми вакуумно-дугового розряду. Отримані “розвантажені” багатошарові Zr/ZrN конденсати, що складаються із чергуючих м'яких, пластичних тонких шарів чистого цирконію й твердих тонких шарів ZrN. Багатошарові Zr/ZrN конденсати відрізняються від товстих нітридних покриттів меншими внутрішніми напруженнями, відсутністю тріщин, високою адгезією до підкладки й між шарами. Вивчено властивості багатошарових Zr/ZrN конденсатів: електрохімічне поведіння за допомогою потенціостатичного методу й механічні властивості за допомогою методу наноіндентування. Отримані градієнтні наноструктурні Zr/ZrN конденсати відрізняються підвищеною твердістю й корозійною стійкістю. Розглянуто вплив опромінення іонами Zr^+ та Ar^+ на твердість і корозію Zr/ZrN конденсатів.

MODIFICATION OF THE SURFACE OF ALLOY E110 BY SEDIMENTATION MULTILAYERED Zr/ZrN COVERINGS AND IONIC IRRADIATION

V.A. Belous, S.A. Leonov, G.I. Nosov,
V.M. Khoroshikh, N.S. Lomino,

G.N. Tolmachova, M.A. Brovina, I.G. Ermolenko
Results of experiments on reception and studying of properties multilayered Zr/ZrN coverings on alloy E110 are presented at their sedimentation from plasma of the vacuum-arc discharge. Are received “unloaded” multilayered Zr/ZrN the condensates consisting of alternating soft, plastic thin layers of pure zirconium and firm thin layers ZrN. Multilayered Zr/ZrN condensates differ from thick nitride coverings by smaller internal stress, absence of cracks, high adhesion to a substrate and between layers. Properties multilayered Zr/ZrN condensates are studied: electrochemical behaviour with the help a potentiostatic method and mechanical properties by means of a method nano-indenting. Received gradient nanostructure Zr/ZrN condensates differ by the raised hardness and corrosion firmness. Influence of an irradiation by ions Zr^+ and Ar^+ on hardness and corrosion Zr/ZrN of condensates is considered.