

УДК 539.233+539.122.04

Н.Н. НИКИТЕНКОВ, Е.Б. КАШКАРОВ, Ю.И. ТЮРИН, Н.И. НИКИФОРОВА

### ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОКРЫТИЙ НИТРИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ НА ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Разработана методика нанесения покрытий нитрида титана методом магнетронного распыления, которая приводит к снижению водородопроницаемости циркониевых сплавов более чем на 2 порядка при наводороживании из газовой фазы при повышенной температуре образца ( $T = 350$  °С) и давлении ( $P = 2$  Па). Формирование подслоя Ti методом вакуумно-дугового осаждения и последующее нанесение TiN методом магнетронного распыления приводит к созданию покрытий TiN, устойчивых при термоциклировании до 800 °С, при этом водородопроницаемость, по меньшей мере, не изменяется.

**Ключевые слова:** плазменно-иммерсионная имплантация, магнетронное распыление, защитные покрытия, водородопроницаемость.

#### Введение

Проблема защиты конструкционных и функциональных материалов, работающих в соприкосновении с водородосодержащими средами, в настоящее время актуальна при эксплуатации ядерных реакторов (ядерная энергетика), топливных ячеек (водородная энергетика), первой стенки термоядерных реакторов. Особенно это важно для склонных к наводороживанию и охрупчиванию материалов, таких, как цирконий и его сплавы [1]. Использование циркониевых сплавов (Э-110, Э-635) в активной зоне ядерных реакторов типа ВВЭР и РБМК должно обеспечивать необходимую защиту этих сплавов от коррозии, наводороживания и фреттинг-износа. Известно, что водород при определенных концентрациях в объеме материала вызывает его охрупчивание и последующее разрушение [2, 3]. Ввиду этого, проблема воздействия водорода на физико-механические свойства циркониевых сплавов представляет практический интерес и является весьма актуальной. Вакуумные ионно-плазменные покрытия TiN являются перспективными для защиты циркониевых сплавов от водородной коррозии [4]. Известно, что покрытие TiN обладает высокой эрозионной стойкостью, что благоприятно влияет на износостойкость покрытия (защиту от фреттинг-износа) [5]. В литературе практически отсутствуют данные по сорбции водорода покрытием TiN, нанесенным на циркониевый сплав Э-110 (Zr 1 % Nb) методом магнетронного распыления. В то же время такие исследования имеют важное практическое значение для разработки технологии нанесения покрытия TiN на циркониевые изделия, позволяющие работать в экстремальных условиях.

Одной из важнейших задач при разработке технологии нанесения покрытий является обеспечение хорошей адгезии покрытия, в том числе в условиях непостоянной температуры или термоциклирования. Различия температурных коэффициентов расширения материалов покрытия и подложки в этих условиях могут привести к разрушению покрытия и, как следствие, к разного рода катастрофам. Эта непростая задача в настоящей работе решалась путём создания буферного слоя между сплавом Э-110 (получаемого методом плазменно-иммерсионной имплантации) и покрытием TiN (получаемого методом магнетронного распыления).

Таким образом, целью настоящей работы является исследование водородопроницаемости защитного покрытия TiN, полученного путем совместного использования методов плазменно-иммерсионной имплантации (ПИИ) и магнетронного распыления (МР).

#### Материалы и методы исследования

Использовались методы ПИИ и МР, реализованные в установке в одной вакуумной камере установки «Радуга спектр» кафедры общей физики Томского политехнического университета. Предельное давление в камере составляет  $2.5 \cdot 10^{-3}$  Па, рабочее –  $2 \cdot 10^{-1}$  Па, откачка безмасляная. Для реализации ПИИ в установке используется вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром (разработка авторов работы [6, 7]). Режим работы вакуумно-дугового испарителя при

реализации ПИИ титана в цирконий в настоящей работе: ток разряда (дуги) – 100 А; потенциал смещения на мишени –150 В; давление  $-2 \cdot 10^{-1}$  Па.

После создания подслоя методом ПИИ наносилось покрытие TiN с толщиной 1.54 мкм методом МР. Покрытия наносились в режимах с различной концентрацией азота в смеси газов Ar+N<sub>2</sub>, давление в камере при этом поддерживалось постоянным –  $1.5 \cdot 10^{-1}$  Па; ток и мощность разряда – 4 А и 2.6 кВт соответственно; время нанесения – 45 мин.

Для исследований готовились образцы циркониевого сплава Э-110 диаметром 20 мм и толщиной 0.5 мм. Поверхность образцов предварительно шлифовалась до средней высоты шероховатостей 0.12–0.14 мкм. Дополнительная очистка поверхности проводилась непосредственно в камере установки перед ПИИ и МР, ионным пучком аргона с энергией 1.5 кэВ при токе в пучке 0.35 А.

Наводораживание образцов производилось методом Сиверста (в водородной Паосфере при повышенных давлении и температуре образца).

Для исследований свойств полученных покрытий использовались следующие приборы и методы. Автоматизированный комплекс GasReactionController [8] для изучения сорбции и десорбции газов в твердых телах; газом может быть водород, азот и др. Прибор для измерения толщины покрытий Calotest CAT-S-0000 [9]. Прибор для измерения адгезионной прочности покрытий MicroScratchTester MST-S-AX-0000 [10].

### Результаты и их обсуждение

#### Влияние стехиометрии покрытия нитрида титана на водородопроницаемость

В процессе исследований было установлено, что при изменении соотношения напускаемых в магнетрон газов (в нашем случае Ar и N<sub>2</sub>) формируются покрытия не только с различной стехиометрией, но с разной водородопроницаемостью. Поэтому было необходимо установить закономерности изменения водородопроницаемости от отношения содержания газов Ar/N<sub>2</sub>. Для этого были нанесены покрытия с соотношением содержания Ar/N<sub>2</sub> в магнетроне (табл. 1).

Таблица 1

Режимы магнетрона при напылении покрытий нитрида титана

№ образца	$P \cdot 10^1$ , Па	$I$ , А	$W$ , кВт	$t$ , мин	Ar/N <sub>2</sub> , отн. ед.
1	1,54	4	2,6	30	1/1
2	1,54	4	2,6	30	2/3
3	1,54	4	2,6	30	1/3
4	1,54	4	2,6	30	1/4

Зависимость скорости сорбции водорода  $V$  от соотношения N<sub>2</sub>/Ar, измеренная прибором Gas Reaction Controller, показана на рис. 1. Видно, что скорость сорбции водорода уменьшается с увеличением концентрации азота в смеси газов до соотношения Ar/N<sub>2</sub> = 1/3, после чего снова начинается незначительное увеличение скорости сорбции. Таким образом, покрытие нитрида титана, на-

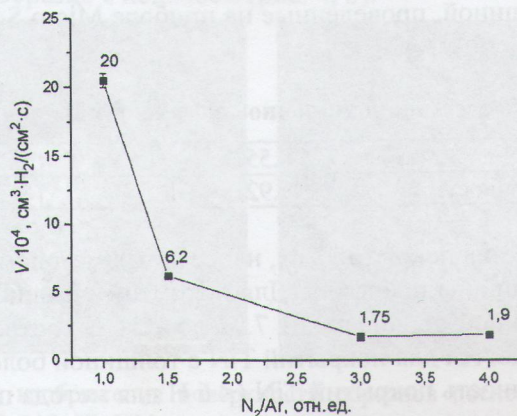


Рис. 1. Зависимость скорости сорбции водорода  $V$  от соотношения смеси газов N<sub>2</sub>/Ar при напылении покрытий нитрида титана

несенное методом магнетронного напыления при соотношении газов  $\text{Ar}/\text{N}_2 = 1/3$ , обладает наименьшей водородопроницаемостью. Используя фазовую диаграмму состояния  $\text{Ti}-\text{N}$ , можно полагать, что снижение скорости сорбции связано с изменением состава покрытия от нестехиометрического  $\text{Ti}_2\text{N}$  до стехиометрического  $\text{TiN}$ . Последующее увеличение скорости сорбции связано, по-видимому, с внутренними напряжениями, а также формированием дефектной структуры покрытий.

### Влияние толщины покрытия $\text{TiN}$ на водородопроницаемость

Для исследования влияния толщины покрытий нитрида титана на водородопроницаемость проведены измерения скорости сорбции водорода образцами. Использовались образцы циркониевого сплава Э-110 с покрытиями нитрида титана различной толщины. Соотношение газов

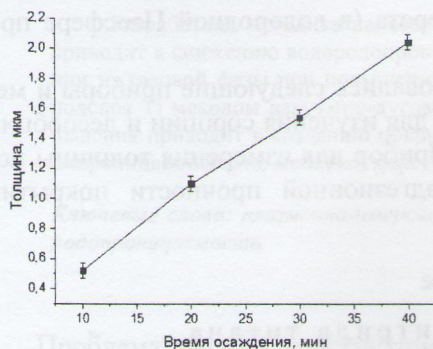


Рис. 2. Зависимость толщины покрытия  $\text{TiN}$  в зависимости от времени осаждения при магнетронном распылении ( $W = 2,6$  кВт,  $I = 4$  А)

было выбрано на основе результатов, полученных выше. Изменение толщины покрытий осуществлялось варьированием времени напыления от 10 до 40 мин. Толщины полученных покрытий  $\text{TiN}$  измерялись на приборе Calotest CAT-S-0000 методом сферического шлифа. График зависимости толщины покрытия  $\text{TiN}$  от времени осаждения представлен на рис. 2, из которого видна линейная зависимость, поэтому скорость напыления покрытия в данном режиме магнетрона легко рассчитать, она составляет  $\sim 3$  мкм/ч. На рис. 3 показана зависимость скорости сорбции водорода  $V$  образцами из газовой фазы. Насыщение образцов при этом осуществлялось в следующем режиме: температура  $T = 350$  °С, давление  $P = 2$  Па, время  $t = 60$  мин, скорость нагрева печи  $6$  °С/мин. Как видно из рис. 3, увеличение толщины покрытия приводит к снижению водородопроницаемости. Измеренная при тех же условиях скорость сорбции водорода для образцов циркониевого сплава Э-110 без покрытия составляет  $12 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>·Н<sub>2</sub>/(см<sup>2</sup>·с). Таким образом, покрытия из нитрида титана различной толщины по-разному взаимодействуют с водородом. Из рис. 3 видно, что при толщинах  $0,5-1$  мкм покрытия незначительно снижают водородопроницаемость в сравнении с исходными образцами без покрытия. При толщинах  $\sim 1,5$  мкм наблюдается снижение водородопроницаемости в 50–60 раз, для покрытий с толщиной  $2,0$  мкм и больше, по-видимому, на порядки.

Результаты измерения адгезионной прочности покрытий  $\text{TiN}$  с различной толщиной, проведенные на приборе Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000 представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Зависимость адгезионной прочности от толщины покрытий  $\text{TiN}$

Толщина, мкм	0,55	1,12	1,54	2,04
Адгезионная прочность, Н	7,92	7,67	7,51	6,65

Из табл. 2 видно, что адгезия покрытий  $\text{TiN}$ , нанесенных методом магнетронного распыления, снижается с увеличением толщины покрытия. Для покрытий с толщиной от  $0,55$  до  $1,54$  мкм наблюдается снижение адгезионной прочности от  $7,92$  до  $7,51$  Н соответственно. Более существенное снижение адгезии наблюдается для покрытий  $\text{TiN}$  с толщиной более  $2$  мкм.

Низкая адгезионная прочность покрытий  $\text{TiN}$  ( $< 6$  Н для метода царапания) наряду с различием коэффициентов термического расширения нитрида титана и циркониевых сплавов являются основными причинами, приводящими к отслоению покрытия в процессе термического воздейст-

Влияние толщины покрытия  $\text{TiN}$  на водородопроницаемость

Для исследования влияния толщины покрытий нитрида титана на водородопроницаемость проведены измерения скорости сорбции водорода образцами. Использовались образцы циркониевого сплава Э-110 с покрытиями нитрида титана различной толщины. Соотношение газов  $\text{Ar}/\text{N}_2 = 1/3$  было выбрано на основе результатов, полученных выше. Изменение толщины покрытий осуществлялось варьированием времени напыления от 10 до 40 мин. Толщины полученных покрытий  $\text{TiN}$  измерялись на приборе Calotest CAT-S-0000 методом сферического шлифа. График зависимости толщины покрытия  $\text{TiN}$  от времени осаждения представлен на рис. 2, из которого видна линейная зависимость, поэтому скорость напыления покрытия в данном режиме магнетрона легко рассчитать, она составляет  $\sim 3$  мкм/ч. На рис. 3 показана зависимость скорости сорбции водорода  $V$  образцами из газовой фазы. Насыщение образцов при этом осуществлялось в следующем режиме: температура  $T = 350$  °С, давление  $P = 2$  Па, время  $t = 60$  мин, скорость нагрева печи  $6$  °С/мин. Как видно из рис. 3, увеличение толщины покрытия приводит к снижению водородопроницаемости. Измеренная при тех же условиях скорость сорбции водорода для образцов циркониевого сплава Э-110 без покрытия составляет  $12 \cdot 10^{-3}$  см<sup>3</sup>·Н<sub>2</sub>/(см<sup>2</sup>·с). Таким образом, покрытия из нитрида титана различной толщины по-разному взаимодействуют с водородом. Из рис. 3 видно, что при толщинах  $0,5-1$  мкм покрытия незначительно снижают водородопроницаемость в сравнении с исходными образцами без покрытия. При толщинах  $\sim 1,5$  мкм наблюдается снижение водородопроницаемости в 50–60 раз, для покрытий с толщиной  $2,0$  мкм и больше, по-видимому, на порядки.

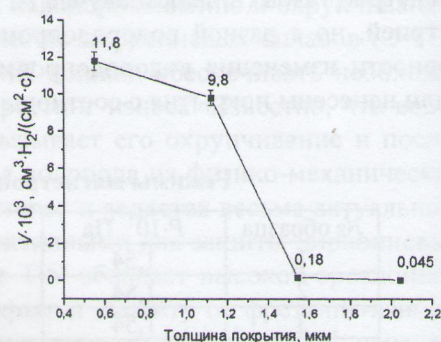


Рис. 3. Зависимость скорости сорбции водорода  $V$  образцами циркониевого сплава Э-110 от толщины покрытия  $\text{TiN}$ . Числа около точек — точные значения скорости сорбции

вия. Таким образом, дальнейшее увеличение толщины покрытий нецелесообразно с точки зрения термической стабильности и адгезионной прочности.

### Покрытия нитрида титана с подслоем на цирконии, полученным методом ПИИ

Задача повышения адгезионной прочности и уменьшения различий коэффициентов теплового расширения в данной работе решалась путем создания методом ПИИ буферного слоя (часто называемого подслоем) между цирконием и покрытием. Основанием для такого подхода могут служить следующие общие соображения. Известно [11], что ПИИ одного металла в другой металл может приводить к созданию различных фаз интерметаллических соединений между имплантируемым и имплантирующим металлом. В данной работе не исследовался фазовый состав поверхности после ПИИ, однако принципиальная возможность формирования различных фаз Ti-Zr при ИИП Ti в Zr, подтверждается, например [12]. Таким образом, в системе подложка – буферный слой – покрытие объединяющим металлом является титан, который во всей системе будет со временем выстраивать свою собственную кристаллическую подсистему. Представляется очевидным, что это будет способствовать выравниванию коэффициентов теплового расширения между подложкой и покрытием и улучшению адгезии покрытия.

Режимы вакуумно-дугового источника при очистке поверхности и нанесении подслоя Ti представлены в табл. 3. После формирования подслоя наносилось покрытие TiN методом МР (далее покрытие с подслоем обозначается Ti-TiN) по разработанной методике (см. выше) толщиной 1,54 мкм.

Таблица 3

Режимы вакуумно-дугового источника

Ионная очистка поверхности		
Ток дуги, А	Потенциал смещения $U$ , В	Давление $P$ , Па
50	-1000	$2,05 \cdot 10^{-1}$
Напыление		
Ток дуги, А	Потенциал смещения $U$ , В	Давление $P$ , Па
110	-150	$2,05 \cdot 10^{-1}$

Полученные покрытия исследовались на предмет адгезионной прочности до и после термоциклирования и водородопроницаемости в сравнении с образцами Zr/TiN без подслоя.

Термоциклирование образцов проводилось в вакуумной печи с водяным охлаждением и регулируемой скоростью нагрева. Остаточное давление в камере составляло  $(6-7) \cdot 10^{-3}$  Па. Скорости нагрева и охлаждения составляли 200 и  $\sim 2000$  °С/мин соответственно. Было проведено 3 цикла нагрева и охлаждения образцов циркониевого сплава Э-110 с покрытием TiN и с покрытием Ti-TiN, содержащим подслоем титана. После полного остывания образцы вынимались из вакуумной печи. Оптические снимки поверхности после термоциклирования представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что поверхность образца без подслоя после термоциклирования содержит участки отслоившегося покрытия и трещины, образовавшиеся в процессе термического расширения, которых не наблюдается на образце с подслоем (рис. 4, б).

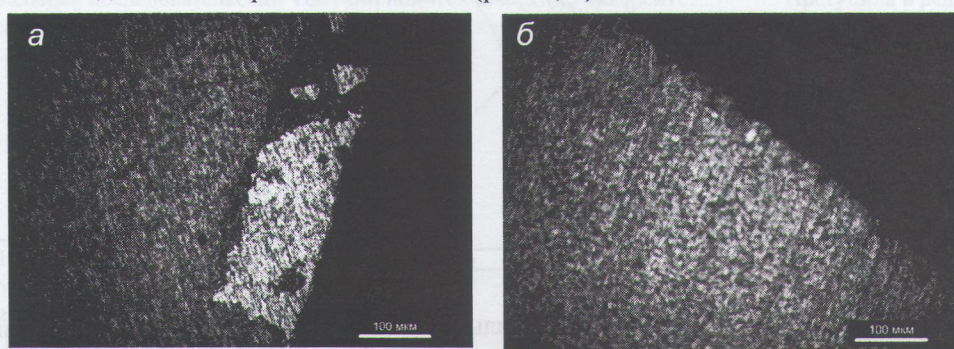


Рис. 4. Оптические изображения поверхности образцов после термоциклирования:  
а – Э-110+TiN; б – Э-110+Ti-TiN

После термоциклирования образцы подвергались наводороживанию в условиях:  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2\text{ атм}$ ,  $t = 60\text{ мин}$ . Рассчитанные скорости сорбции водорода для сплава Zr 1 % Nb с покрытием TiN и Ti-TiN представлены в табл. 4.

Таблица 4

## Скорости сорбции водорода образцов с покрытиями TiN и Ti-TiN

Образец	Zr 1 % Nb +TiN (без подслоя)	Zr 1 % Nb + Ti-TiN (с подслоем)
$V \cdot 10^4, \text{ см}^3 \cdot \text{H}_2 / (\text{с} \cdot \text{см}^2)$	1.75	1.64

Из результатов, представленных в табл. 4, видно, что после термоциклирования скорость сорбции водорода образцом с подслоем ниже, чем без подслоя. Это свидетельствует о незначительном снижении водородопроницаемости, обусловленном либо дополнительным диффузионным барьером, создаваемым подслоем Ti, либо отмеченными (рис. 4, а) изменениями в структуре покрытия TiN.

Для оценки качества адгезии покрытий TiN с подслоем и без него в условиях резко меняющихся температур была измерена адгезионная прочность покрытий до и после термоциклирования. Измерение адгезионной прочности проводилось на приборе Micro Scratch Tester MST-S-AX-0000 методом контролируемого нанесения царапины алмазным индентером. Параметры нанесения царапины: начальная нагрузка – 0.01 Н; конечная нагрузка – 20 Н; скорость царапания – 9.63 мм/мин; длина царапины – 10 мм. Результаты представлены на рис. 5 (оптическое изображение царапин) и рис. 6 (характеристики адгезии).

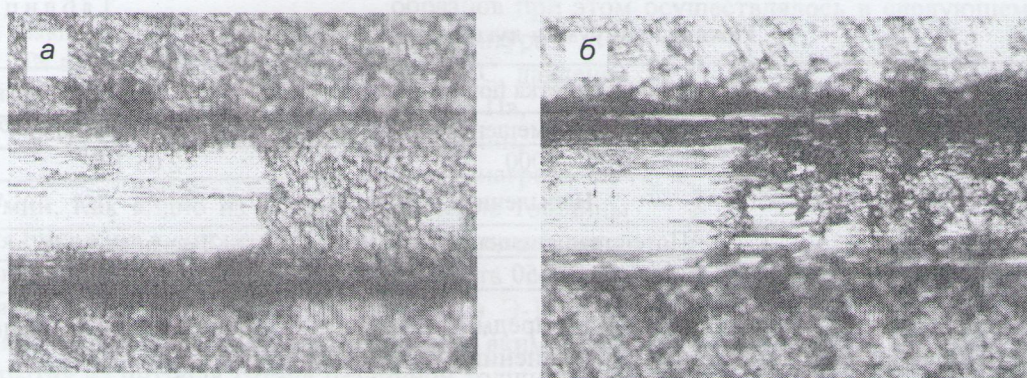


Рис. 5. Оптические изображения царапин после термоциклирования: а – покрытие TiN без подслоя, б – с подслоем

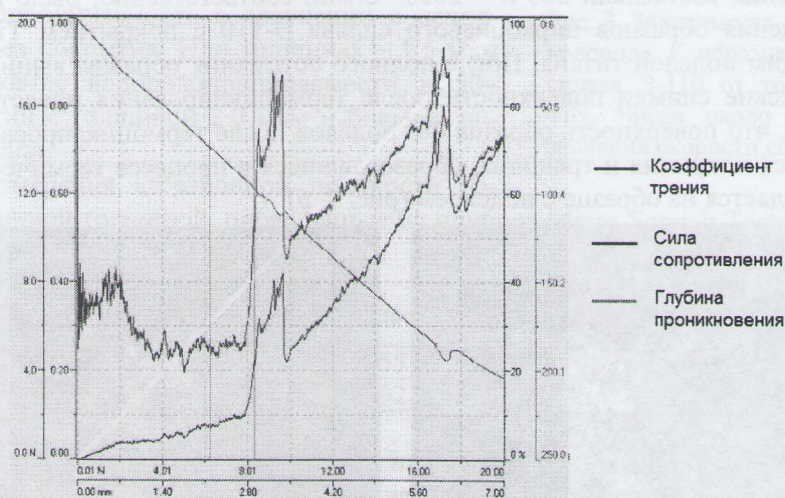


Рис. 6. Изменение коэффициента трения, силы сопротивления и глубины проникновения индентера для образца с подслоем

Критическая нагрузка, характеризующая начало отрывания покрытия от подложки, определяется при помощи датчиков акустической эмиссии, силы трения, глубины проникновения и оптической микроскопии. Из рис. 6, где представлены примеры изменения регистрируемых данных при

нанесении царапины, видно, что при нагрузке 8.3 Н происходит резкий скачок силы сопротивления и коэффициента трения, после чего наблюдается увеличение этих параметров. Сопоставив полученные графики с результатами оптической микроскопии царапины, заметим, что в момент резкого скачка произошел отрыв покрытия TiN. При нагрузке 16.7 Н наблюдается еще один скачок измеряемых параметров, который, видимо, связан с переходом индентера границы буферного слоя и подложки.

До и после термоциклирования (20–800 °С) было произведено по три измерения адгезионной прочности покрытий для каждого образца методом, описанным выше.

В результате получено: адгезионная прочность покрытия TiN, нанесенного методом магнетронного распыления, после термоциклирования значительно снижается (от 7.75 до 4.46 Н); в то же время у покрытия Ti–TiN адгезионная прочность не изменяется до и после трех циклов нагрева до 800 °С и резкого охлаждения. Это свидетельствует о том, что покрытие TiN с подслоем титана является устойчивым при воздействии резко меняющихся температур в диапазоне 20–800 °С.

### Выводы

Разработана методика нанесения покрытий нитрида титана методом магнетронного распыления, которая приводит к снижению водородопроницаемости циркониевых сплавов более чем на 2 порядка при наводороживании из газовой фазы при повышенных температуре образца ( $T = 350$  °С) и давлении  $P = 2$  Па.

Формирование подслоя Ti методом вакуумно-дугового осаждения и последующее нанесение TiN методом магнетронного распыления приводит к созданию покрытий TiN, устойчивых при термоциклировании до 800 °С, при этом водородопроницаемость, по меньшей мере, не изменяется.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черняева Т.П., Остапов А.В. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2013. – Т. 87. – № 5. – С. 16–31.
2. Silva K.-R.F., Dos Santos D.S., Robeiro A.F., and Almeida L.H. // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – V. 297–301. – P. 722–727.
3. Zielinski A. and Sobieszczyk S. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – P. 8619–8629.
4. Иванова С.В., Глаговский Э.М., Хазов И.А. и др. // Труды 4-й Междунар. школы «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». – Новгород, 2008. – С. 51–75.
5. Александров Д.А., Горлов Д.С., Журавлева П.Л. и др. Исследование свойств нанослойных эрозионно-стойких покрытий на основе карбидов и нитридов металлов. – М.: ВИАМ, 2011.
6. Ryabchikov A.I., Ryabchikov I.A., and Stepanov I.B. // Vacuum. – 2005. – V. 78 (2–4). – P. 331–336.
7. Ryabchikov A.I. and Stepanov I.B. // Surf. Coat. Technol. – 2009. – V. 203. – No. 17–18. – P. 2784–2787.
8. Электронный ресурс <http://www.advanced-material.com/pci01.htm>
9. Электронный ресурс <http://portal.tpu.ru/departments/centre/cism/prib/calotest>
10. Электронный ресурс [http://portal.tpu.ru/departments/centre/cism\\_fti/tech\\_base/microscratch](http://portal.tpu.ru/departments/centre/cism_fti/tech_base/microscratch)
11. Kurzina I.A., Bozhko I.A., Kalashnikov M.P., et al. // Izvestiya of Tomsk. Polytechnic. Univ. – 2004. – V. 307. – No. 3. – P. 30–35.
12. Бовда А.М., Дмитренко А.Е., Малыхин Д.Г. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2007. – № 4 (16). – С. 173–178.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
г. Томск, Россия  
E-mail: [nikitenkov@tpu.ru](mailto:nikitenkov@tpu.ru)

Поступила в редакцию 12.09.14.

Никитенков Николай Николаевич, д.ф.-м.н., профессор;  
Кашкаров Егор Борисович, инженер;  
Тюрин Юрий Иванович, д.ф.-м.н., профессор;  
Никифорова Наталья Ивановна, ассистент.