На правах рукописи

Березнеева Екатерина Владимировна

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СЛОЯМИ И ПОКРЫТИЯМИ, НАНЕСЁННЫМИ НА ЦИРКОНИЕВЫЙ СПЛАВ ZR1%NB И ТЕХНИЧЕСКИЙ ТИТАН ВТ1-0

Специальность 01.04.07–Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2015

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

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент **Лидер Андрей Маркович**

Официальные оппоненты: **Коротаев Александр Дмитриевич**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики металлов, Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Троян Павел Ефимович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической электроники Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «8» апреля 2015 года в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: http://portal.tpu.ru/council/909/worklist

Автореферат разослан «5» февраля 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета д.ф.-м.н., с.н.с. Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Цирконий и сплавы на его основе являются важным конструкционным материалом легководных атомных реакторов и используется в его активных зонах. Теплоносителем в этих реакторах является вода. Под действием радиации, во время эксплуатации реактора, происходит радиолиз воды, в процессе выделяется водород, который оказывает негативное влияние на сплавы циркония. Исключить водородное проникновение в материалы не удается за счет высокого содержания водорода в атмосфере и водной среде, а также из-за технических условий эксплуатации материалов. Сплавы на основе титана вследствие низкой плотности, хорошей биосовместимости и высокой коррозийной стойкости широко используются в медицине, судостроении, авиакосмической и химической технике.

Вместе с тем, эти сплавы являются гидридообразующими, проникновение водорода в объём материала приводит к понижению пластичности, трещиностойкости, и как следствие, последующему разрушению. Поэтому защита от проникновения водорода в изделия из этих сплавов является актуальной задачей.

Создание защитных покрытий, используя пучковые методы модификации, является перспективным способом, который активно разрабатывается и внедряется в промышленное производство во многих странах мира. Такое воздействие способствует повышению износостойкости, прочности, коррозийной стойкости. Важным преимуществом использования пучковых методов модификации перед традиционными –это возможность повысить эффективность производства, уменьшая при этом затраты и экологически вредные последствия от производства.

В процессе воздействия мощных импульсных пучков электронов (ИЭП) или ионов (ИИП) происходит быстрый нагрев до температуры плавления поверхностного слоя материала, а затем быстрое охлаждение. В результате чего происходит модификация поверхности: уменьшается размер зерна, изменяется и гомогенизируется фазовый состав. При этом могут появляться метастабильные фазы и соединения, которые не могут образоваться при традиционных методах термообработки материалов. До недавнего времени практически отсутствовали результаты исследования по влиянию импульсных пучков на свойства циркониевых сплавов. В связи с этим, видится перспективным исследование физико-механических свойств модифицированной поверхности сплава Zr1%Nb и титана ВТ1-0 с помощью импульсных пучков заряженных частиц. В качестве пучка использовался импульсный пучок ионов углерода, который осуществляет высокоскоростной нагрев до температуры плавления сплава, и способен повысить эксплуатационные свойства изделий.

В качестве покрытия на сплав Zr1%Nb в настоящей работе были выбраны оксид циркония и оксид титана в связи с их высокими химическими

и механическими свойствами. В частности, ZrO_x покрытия уже хорошо себя зарекомендовали в качестве термобарьерных и износостойких покрытий для высокотемпературных топливных элементов, оптических зеркал и фильтров. Оксид титана является недорогим, химически стойким материалом, к тому же обладающим уникальными физическими свойствами, в частности, низким коэффициентом диффузии водорода.

Таким образом, **целью настоящей работы** являлось исследование взаимодействия водорода с покрытиями, нанесёнными на циркониевые и титановые сплавы и выдача рекомендаций по их использованию. Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи**:

1. Исследование свойств модифицированной поверхности циркониевого сплава Zr1%Nb и технического титана ВТ1-0 импульсным ионным пучком.
2. Изучение взаимодействия водорода с модифицированной поверхностью сплава Zr1%Nb и ВТ1-0 импульсным ионным пучком.
3. Математическое моделирование распределения температуры и скорости охлаждения циркониевого и титанового сплава при облучении ИИП углерода.
4. Изучение структуры и свойств ZrO_x и TiO_x покрытий, нанесенных методами магнетронного и плазменно-ассистированного дугового напыление на сплав Zr1%Nb и ВТ1-0.
5. Изучение взаимодействия водорода с ZrOx и TiOx покрытиями, нанесенными на сплав Zr1%Nb и технический титан ВТ1-0.
6. Выработка рекомендаций по использования покрытий в качестве защиты от проникновения водорода в объём циркониевых и титановых сплавов.

Положения, выносимые на защиту

1. Импульсный ионный пучок углерода с длительностью импульса 80 нс, энергией 200 кэВ модифицирует поверхностный слой циркониевого сплава Zr1%Nb и технического титана ВТ1-0 на глубину ~ 2 мкм, повышает нанотвёрдость в слое, приводит к измельчению зерна и образованию двойников в техническом титане, что обусловлено структурно-фазовыми изменениями поверхностного слоя в процессе облучения.
2. Закономерности взаимодействия водорода с модифицированным циркониевым сплавом Zr1%Nb и техническим титаном ВТ1-0 импульсным ионным пучком длительностью импульса τ = 80нс, энергии ионов E = 200 кэВ, заключающиеся в упрочнении поверхностного слоя, в замедлении образования трещин при насыщении водородом и снижении количества водорода в объеме материала.
3. Покрытие TiO_x, нанесенное на циркониевый сплав методом магнетронного напыления, обладает повышенной микро- и

нанотвердостью, снижает скорость сорбции водорода в ~ 2,5 раза и его количество в объеме сплава в ~ 2 раза.

4. Покрытия TiO_x и ZrO_x толщиной ~ 3 мкм, нанесенные методом плазменно-ассистированного дугового напыления на сплав Zr1%Nb и титан ВТ1-0 обладают следующими свойствами:
   – покрытие ZrO_x на циркониевом сплаве имеет повышенную нанотвердость, адгезионную способность и износостойкость, снижает скорость сорбции водорода в объём более чем в 2 раза;
   – покрытие TiO_x на титане ВТ1-0 имеет хорошие адгезионные свойства, снижает скорость сорбции водорода на ~ 20%;
   – покрытие TiO_x на сплаве Zr1%Nb имеет высокую износостойкость, но не обладает защитными свойствами;
   – покрытие ZrO_x на титане ВТ1-0 обладает низкой адгезией, снижает скорость сорбции водорода на ~ 20%.

Научная новизна: Впервые получены экспериментальные данные о влиянии облучения импульсным ионным пучком на структурно-фазовые превращения в поверхностном слое сплава Zr1%Nb и титана ВТ1-0. Впервые изучена структура и свойства ZrO_x и TiO_x покрытий, нанесенных методами магнетронного и плазменно-ассистированного дугового напыления на циркониевый сплав Zr1%Nb и титан ВТ1-0. Впервые выявлены закономерности взаимодействия водорода с циркониевым сплавом Zr1%Nb и титаном ВТ1-0, модифицированными импульсным ионным пучком, и с покрытиями ZrO_x и TiO_x, нанесенными на эти материалы.

Практическая ценность работы: На основе комплексных исследований даны рекомендации по модифицированию поверхности и нанесению покрытий на циркониевые и титановые сплавы с целью повышения их механических свойств и защиты от проникновения водорода в объём:
для циркониевых сплавов рекомендуется нанесение ZrO_x покрытий методом плазменно-ассистированного дугового напыления, модифицирование поверхности импульсным ионным пучком; для титановых сплавов модифицирование поверхности импульсным ионным пучком, нанесение TiOx покрытия методом плазменно-ассистированного дугового напыления.
Работа выполнялась при поддержке

1.ФЦП «Национальная технологическая база на 2007 – 2011 годы» подраздел «Технологии ядерной энергетики нового поколения».

2.Аналитическая ведомственная целевая программа «Развитие научного потенциала высшей школы». Мероприятие Программы № 2 «Проведение фундаментальных исследований в области естественных, технических и гуманитарных наук. Научно-методическое обеспечение развития инфраструктуры вузовской науки». Раздел № 2.1 «Проведение фундаментальных исследований в области естественных, технических и гуманитарных наук». Подраздел № 2.1.2. «Проведение фундаментальных исследований в области технических наук». Тема: «Физические свойства

водородной подсистемы при воздействии ионизирующего излучения» 2009 – 2011 гг.

3.Тема «Неразрушающий контроль и диагностика в производственной сфере». По постановлению Правительства России № 220 «О мерах по привлечению ведущих учёных в российские образовательные учреждения высшего профессионального образования».

4. Постановление Правительства РФ от 09.04.2010 N 220 "О мерах по привлечению ведущих ученых в российские образовательные учреждения высшего профессионального образования". Направление научных исследований – "Технология водородной энергетики". Договор № 11.G34.31.0003 от 30 ноября 2010 г.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректностью поставленных задач и их физической обоснованностью, использованием современного оборудования и методов исследования, большим массивом экспериментальных данных и их обработкой, сопоставлением полученных результатов с литературными данными.

Личный вклад автора заключается в выборе задач и способов их решении, проведении большинства экспериментальных исследований, обработке полученных результатов и их анализе.

Апробация работы и публикации: материалы диссертации были представлены на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах: Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск 2011; Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва 2011, 2012, 2013; Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск 2009, 2011; Materials, Methods and Tehnologies, Болгария 2012

Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 статьях журналах из перечня ВАК, 2 статьях в международных журналах, 2 статьях международных журналах из базы SCOPUS, а также в 12 тезисов и докладов российских и международных конференций.

Объем и структура работы: диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемой литературы. Общий объем диссертации 126 страниц, включая 62 рисунка, 25 таблиц и списка литературы из 95 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** диссертации рассмотрены литературные данные о взаимодействии водорода с циркониевыми и титановыми сплавами. Особое внимание уделено механизмам водородного охрупчивания.

Проанализированы методы борьбы с проникновением водорода в объем циркониевых и титановых сплавов. Проведенный анализ говорит о перспективности использования, как пучковых методов модификации, так и нанесении покрытий на основе оксида циркония и оксида титана.

Вторая глава посвящена методикам нанесения покрытий. Приводится описание методов исследования. Материалом исследования служил циркониевый сплав Zr1%Nb и технический титан ВТ1-0. Модификация циркониевого сплава осуществлялась с помощью импульсного ускорителя ионов углерода с длительностью импульса 80 нс, энергией 200 кэВ, плотностью тока 120А/см^{2}и плотностью энергии 1,92 Дж/см^2 Количество импульсов: 1,3,4,6. Нанесение TiO_x и ZrO_x покрытий на сплав Zr1%Nb и ВТ1-0 производилось вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на ионно-плазменной установке «ТРИО-М». Также TiO_x покрытие наносилось на циркониевый сплав методом магнетронного напыления на установке «Яшма-5».

Определение нанотвердости осуществлялось с помощью прибора “NanoHardnessTester” фирмы CSEM. Адгезионные свойства покрытий исследовались при помощи прибора «MicroScratchTester» фирмы CSEM Instruments. Испытания на износостойкость проводились на двух приборах: высокотемпературном трибометре и трехмерном профилометре.

Структурно фазовое состояние исследовалось методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающий и растровой электронной микроскопии.

Послойное определение элементного состава в образцах с TiO_x и ZrO_x покрытиями исследовалось с помощью спектрометра тлеющего разряда GD-Profiler 2 фирмы Horiba.

Для наводораживания исследуемых образцов из газовой атмосферы использовался автоматизированный комплекс «GasReactionController», фирмы «AdvancedMaterialsCorporation».

Абсолютная концентрация водорода определялась путем плавления образцов в атмосфере аргона на анализаторе RHEN602 фирмы Leco.

В **третьей главе** представлены результаты исследований влияния импульсного ионного пучка на циркониевый и титановый сплав. Рассмотрена микроструктура, особенности структурно-фазовых превращений и изменение физико-механических свойств сплава Zr1%Nb и ВТ1-0 после модификации ИИП.

Приведены результаты исследования воздействия ИИП на скорость сорбции и количестве поглощённого водорода циркониевым и титановым сплавом, представлены данные об изменении структурно фазового состава и физико-механических свойств после наводораживания.

Исследования показали, что после облучения ИИП поверхность и циркониевого и титанового сплава приобретает зеркальный блеск (рисунок 1). Характер рельефа свидетельствует о том, что в зоне действия ионного пучка происходит нагрев материала, его плавление и частичное испарение.

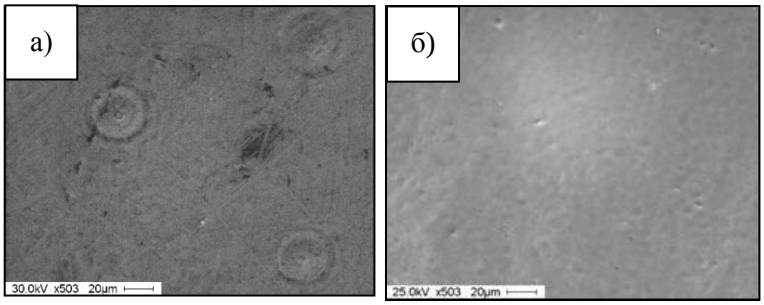

Рисунок 1 – Микроструктура поверхности сплава Zr1%Nb (а) и титана ВТ1-0 (б) после воздействия шестью импульсами углерода

Наблюдается неоднородность поверхности, развитый рельеф, на котором отчетливо просматриваются концентрические следы от ионного пучка и кратеры. При этом наряду с кратерами малых и средних размеров (1 – 5 мкм) присутствуют кратеры, имеющие диаметр до 40 мкм. Микрократеры, по-видимому, образуются вследствие выхода газов из приповерхностной области металла. Обращает на себя внимание наличие волнообразной структуры рельефа после облучения. Данное обстоятельство также свидетельствует о наличие процесса плавления поверхности материала в результате облучения импульсным пучком.

Электронно-трансмиссионные микроскопические исследования показали, что до воздействия ИИП размер исходного зерна циркониевого сплава Zr1%Nb составляет 5 – 10 мкм и порядка 4 – 6 мкм титанового сплава (рисунок 2).

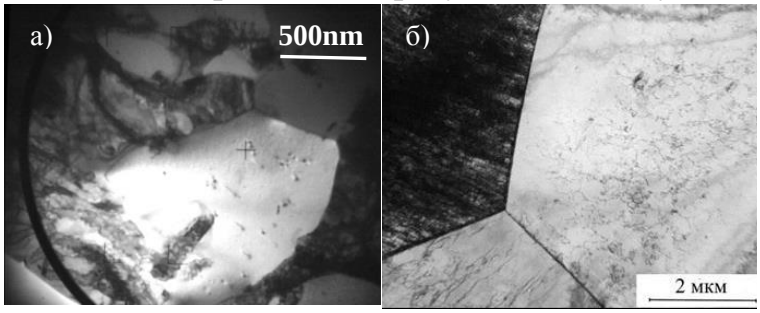

Рисунок 2 – Трансмиссионная электронная микроскопия поверхности исходного сплава Zr1%Nb (а) и ВТ1-0 (б)

Облучение ИИП углерода приводит к измельчению зерна циркониевого сплава до 0,15 – 0,8 мкм (рисунок 3), а длина зерен титанового сплава находится в пределах от 1 мкм до 1.8 мкм, а их ширина от 0.4 мкм до 0.8 мкм (рисунок 4). В случае циркониевого сплава обнаруживаются зерна двух типов: первый тип зерен

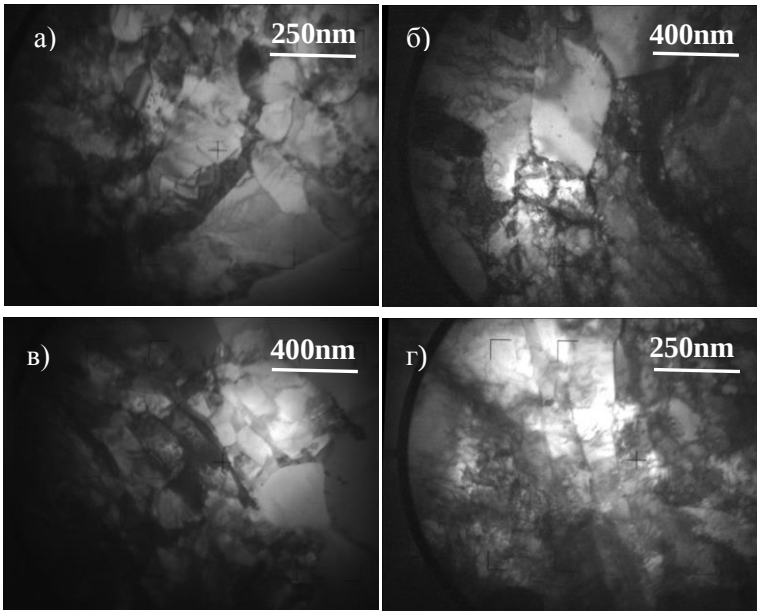

Рисунок 3 – Трансмиссионная электронная микроскопия поверхности сплава Zr1%Nb после воздействия ИИП

имеет неравноосную структуру, их размер уменьшается относительно исходного состояния, а процесс уменьшения размера зерна зависит от режимов облучения. Второй тип зерен имеет равноосную структуру. Неравноосные зерна сплава Zr1%Nb содержат внутри дислокации. Детальное исследование структуры облученного циркониевого сплава показывает, что некоторые зерна материала после воздействия ИИП характеризуются ячеистой дислокационной структурой. Размеры ячеек составляют от 0,25 до 0,5 мкм, на основе этого можно предположить, что измельчение исходного зерна при облучении происходит в результате формирования ячеистой структуры.

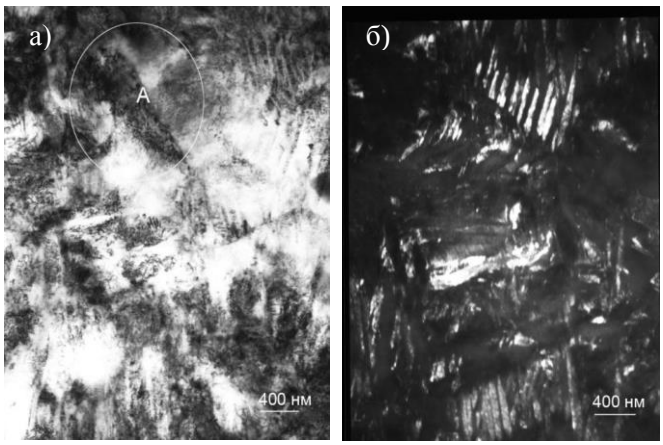

Рисунок 4 – Микроструктура поверхностного слоя титанового сплава ВТ-1 при облучении 6-ю импульсами: (а) светлое поле; (б) темное поле.

Исследования дифракционных картин и темнопольных изображений показывают, что после облучения как тремя импульсами, так и после шести импульсов в зернах титана ВТ1-0 наблюдаются двойники. Дифракционный анализ показывает, что двойники развиваются по плоскостям {-12-10}. Размер двойников ограничивается размерами зерна. При облучении тремя импульсами длина двойников 2.5-3.5 мкм, а толщина 0.08-0.12 мкм. При облучении шестью импульсами длина двойников становится 0.4-0.8 мкм, а ширина 0.04-0.06 мкм. Следует отметить, что при облучении шестью импульсами объемная доля двойников становится больше, чем при облучении тремя импульсами углерода.

Следовательно, уменьшение размера зерна при облучении как тремя, так и шестью импульсами есть результат активации двойникования по плоскостям {-12-10}. Аналогичное уменьшение размера зерна титанового сплава при развитии механического двойникования наблюдали после низкотемпературной деформации. Обнаружение двойников в титановом сплаве после воздействия ИИП не противоречит ранее полученным данным по двойникованию в ГПУ- сплавах. Известно, что в ГПУ- сплавах склонность к деформации двойникованием определяется малой величиной отношения с/а по сравнению с ОЦК и ГЦК сплавами.

Анализ рентгенограмм показал, что в сплавах Zr1%Nb и ВТ1-0 в исходном состоянии во всем интервале углов отражения проявляются линии α-фазы гексагональной решеткой. Воздействие четырьмя и шестью импульсами приводит к образованию карбидов в модифицированном слое.

Как показали измерения нанотвердости, при всех режимах воздействия ИИП наблюдается упрочнение поверхности образцов циркониевого и титанового сплавов, что обусловлено как измельчением исходного зерна и

формированием ячеистой структуры, так и образованием карбидов в поверхностном слое. Об этом свидетельствуют результаты просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Упрочнение сплава при воздействии ИИП углерода обусловлено, в первую очередь, структурно-фазовыми изменениями в поверхностных слоях материала в результате высокоскоростного нагрева до температур плавления и охлаждения в процессе облучения импульсным пучком. Также образование двойников при воздействии ИИП углерода вносят свой вклад в повышение нанотвёрдости титанового сплава.

Для анализа процессов происходящих при облучении импульсным ионным пучком в работе проводилось численное моделирование воздействие на поверхность титана и циркония.

Выполнены расчеты распределения температуры разогрева вещества мишени по ее глубине (рисунок 5). К моменту окончания импульса поверхность мишени разогревается до 4297К. Температура которую достигает поверхности мишени гораздо больше температуры плавление (Тпл = 1941 К), а также кипения титанового сплава ВТ1-0 (Ткип = 3533К). При этом, глубина расплавленного слоя составляет 1,5 мкм, глубина возможных фазовых переходов достигает ~ 2,9 мкм. Аналогичные результаты наблюдаются при расчетах распределения температуры разогрева при воздействии ИИП. Глубина расплавленного слоя циркония составила ~ 3 мкм.

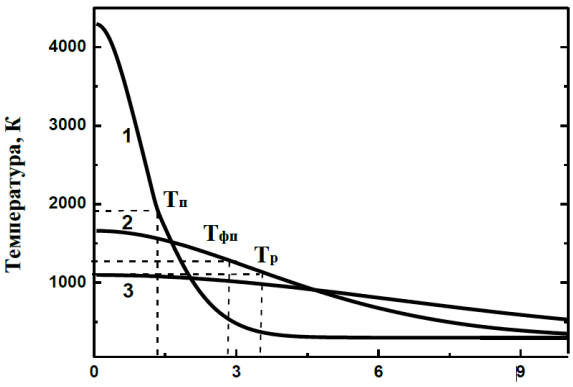

Рисунок 5 – Распределение температуры разогрева по глубине титана в процессе воздействия ИИП углерода в разные моменты времени: 1, 2, 3 – через 0.125, 1 и 2,5 мкс с момента начала облучения.

Модифицирование поверхностного слоя (изменение его физических свойств, а также рельефа) под действием импульсного ионного пучка с указанными выше параметрами обусловлено образованием жидкой фазы и её последующим после действия импульса затвердеванием. Охлаждение расплава начинается к концу действия импульса, с началом уменьшения плотности тока в

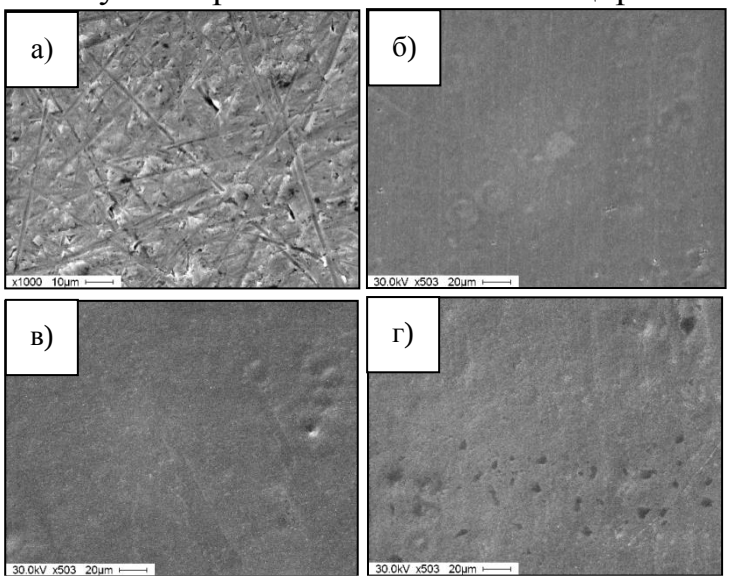

Рисунок 6 – Микроструктура поверхности сплава Zr1%Nb после наводораживания: исходный материал (а); после воздействия ИИП n = 1 (б), n=3 (в); n=4 (г)

пучке.

Для получения информации о защитных свойствах покрытий от проникновения водорода в объем были изучены скорости сорбции в процессе насыщения водородом из газовой среды исходных и модифицированных ИИП образцах и их абсолютное содержание в объеме. Установлено, что предварительная обработка поверхности образцов ИИП шестью и тремя импульсами приводит к снижению скорости поглощения водорода и его содержания в объеме ~ в 2 раза в сплаве циркония и титана.

Как показали исследования микроструктуры поверхности циркониевого сплава и титанового, после наводороживания наблюдается поверхностное разрушение исходных образцов вследствие образования гидридов, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Установлено, что поверхность образцов модифицированных ИИП после насыщения водородом не претерпевает заметных изменений, не наблюдаются ни отслоений, ни трещин (рисунок 6).

Из полученных результатов рентгено-структурного анализа следует, что часть поглощенного водорода находится в твердом растворе, а избыток водорода в виде гидридной фазы. Присутствие водорода в сплаве вызывает изменение параметров решетки и стимулирует рост внутренних упругих напряжений. Насыщение водородом модифицированных ИИП образцов также приводит к образованию гидриной фазы в поверхностном слое материала, но ее интегральное содержание ниже, чем в образцах до воздействия ИИП.

Насыщение водородом, как показали исследования, приводит к увеличению нанотвердости образцов циркониевого сплава, модифицированных ИИП, что связано с растворенным водородом, образованием гидридной и карбидной фаз.

Воздействие водорода на модифицированный сплав Zr1%Nb одним импульсом приводит к незначительному упрочнению материала, что подтверждает наименьшее число гидридных фаз. Наводораживание образцов модифицированных шестью импульсами приводит к поверхностному упрочнению сплава на глубину порядка 1,5 мкм, что говорит о содержании гидридной фазы в поверхностной области материала. Наводороживание приводит к упрочнению модифицированных ИИП образцов сплава ВТ1-0 на глубину порядка ~ 2 мкм.

В **четвертой главе** приведены результаты исследования ZrO_x и TiO_x покрытий, полученных методами магнетронного и плазменного дугового напыления на сплавы Zr1%Nb и ВТ1-0. Изучены их структура и физико-механические свойства. Исследовано влияние водорода на покрытия.

Установлено, что TiO_x покрытие, нанесенное на циркониевый сплав методом магнетронного напыление обладает повышенной микро- и нанотвердостью по сравнению с исходным сплавом Zr1%Nb, снижает скорость сорбции водорода ~ в 2,5 раза и его концентрацию в объеме сплава

~ в 2 раза, что по-видимому связано с образованием оксидной пленкой, обладающей защитными свойствами.

Исследование методом растровой электронной микроскопии ZrO_x и TiO_x покрытий, полученных методом плазменно-ассистированного дугового напыления на сплаве циркония Zr1%Nb и техническом титане ВТ1-0 показывает, при нанесении покрытий ZrO_x на циркониевый сплав наблюдается сглаживание рельефа поверхности (рисунок 8(б)). Покрытие ZrO_x, нанесенное на титановый сплав и TiO_x пористое и содержит большое количество макрочастиц (рисунок 7(б) – 8), которые являются продуктами эрозии при испарении катода вакуумной дугой. Толщина покрытия ZrO_x составила ~3 мкм.

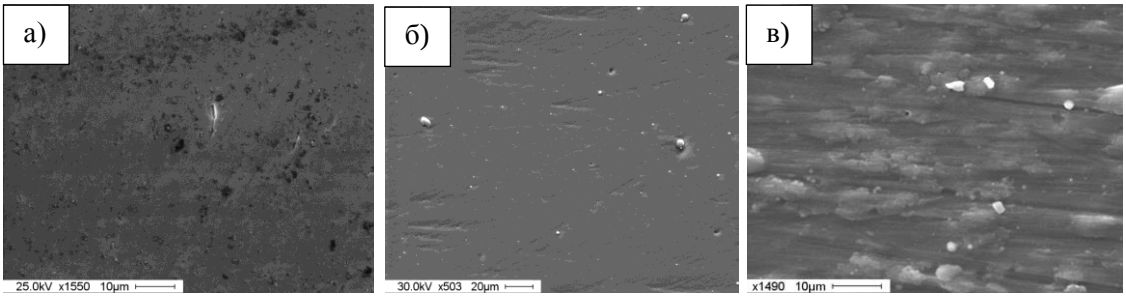

Рисунок 7 – Структура поверхности сплава Zr1%Nb: а – исходный сплав, б – после нанесения покрытия TiOx, в – после нанесения ZrOx

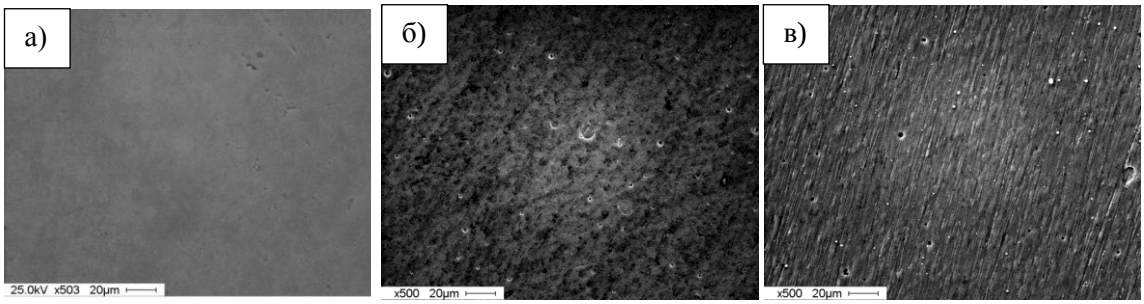

Рисунок 8 – Структура поверхности сплава ВТ1-0: а – исходный сплав, б – после нанесения покрытия TiOx, в – после нанесения ZrOx

Рентгеноструктурный анализ образцов с покрытием из оксида титана показал наличие в поверхностном слое (~ 3 мкм) фаз TiO_2 – 79 % и 68% с покрытием оксида циркониафазы ZrO_2 (75,24%) и Zr_3O (12.87%) на циркониевом и титановом сплаве соответственно.

Механические свойства покрытий определяют термомеханическое поведение элементов конструкции активной зоны и корпуса реактора, т.е. определяют конструктивную прочность и в значительной степени работоспособность материалов, долговечность и надёжность элементов конструкции. Все покрытия исследованы на такие механические свойства, как износостойкость, нанотвердость и адгезионная прочность. Результаты исследования адгезионных свойств TiO_x и ZrO_x покрытий, нанесенные на циркониевый и титановый сплав представлены в таблице 1.

Величина F1 показывает максимальную нагрузку, при которой покрытие начинает отслаиваться. При критической нагрузке F2 покрытие отрывается

от подложки. Разрушение покрытия у образцов циркониевого с покрытием TiO_x начинается при критической нагрузке F1 = 1,45 Н, отрыв покрытия наблюдается при нагрузке F2 = 5,62 Н, а отслоение TiO_x покрытия с титановой подложки начинается при F1 = 3,96 Н и полный его отрыв наблюдается при критической нагрузке F2 = 7,85 Н. Как следует из результатов адгезионных испытаний циркониевого сплаваспокрытием ZrO_x, для отрыва покрытия требуется приложить критическую нагрузку F2 = 6,27 Н, в то время как, для полного отрыва этого покрытия с подложки из титана требуется приложить меньшую силу F2 = 3,73 Н.

Таблица 1 – Результаты адгезионных характеристикСплаваZr1%Nb и ВТ1-0 с нанесенными покрытиями

Образец	Коэффициент трения	Критическая нагрузка F1, Н	Критическая нагрузка F2, Н
$Zr+TiO_x$	0,63	1,45	5,62
$Zr+ZrO_x$	0,45	3,21	6,27
$Ti+TiO_x$		3,96	7,85
$Ti+ZrO_x$		0,87	3,73

Таким образом, можно говорить о том, подложка оказывает влияние на адгезионные свойства покрытий. Покрытие TiO_x обладает лучшими адгезионными способностями с титаном, в то время как ZrO_x покрытие – со сплавом циркония.

Результаты исследования нанотвердости исходного циркониевого сплава и после нанесения покрытий TiO_x и ZrO_x приведены на рисунке 9. Нанотвердость определялась при нагрузках от 5 до 300мН. Установлено, что твердость полученных оксидных покрытий значительно превышает твердость исходного циркониевого сплава (в ~10 раз). Наибольшее упрочнение наблюдается на глубине порядка 200 нм. В литературе отмечается благоприятное действие кислорода на механические свойства сплавов системы цирконий-ниобий. В частности, известно, что кислород, растворяясь в цирконии, повышает его прочность.

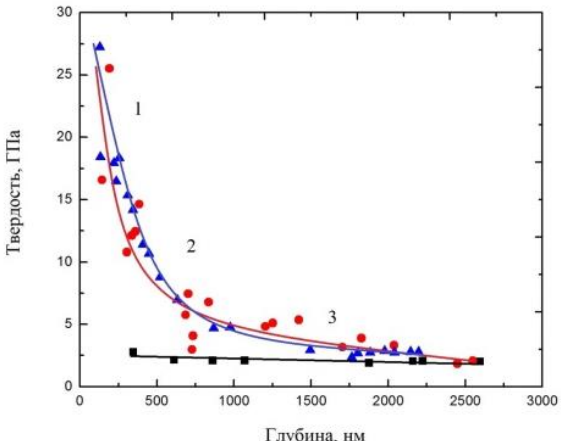

Рисунок 9 – Нанотвердость сплаваZr1%Nb в зависимости от глубины: 1) с покрытием ZrOx, 2) с покрытием TiOx, 3) исходный сплав Zr1%Nb

Результат исследования износостойкости сплава Zr1%Nb и ВТ1-0 после нанесения покрытий ZrO_x и TiO_x представлены в таблице 2.

Величина износостойкости определяется поперечной площадью трека износа.Для исходных образцов циркониевого сплава Zr1%Nb эта величина

составляет 8090 мкм^2, а для образцов с покрытием. На основании этих значений можно сделать вывод, что покрытие на основе оксида титана повышает износостойкость циркония в ~ 3 раза. Что касается покрытия ZrO_x, данных параметров недостаточно, чтобы стереть защитный слой, что говорит о высокой прочности покрытия. Покрытия TiO_x и ZrO_x на титановой подложке показали себя в испытаниях на износостойкость хуже, чем эти же покрытия на подложке из циркониевого сплава. Величина износа для образцов ВТ1-0 с TiO_x покрытием –6887 мкм^2, и с ZrO_x покрытием – 5635 мкм^2.

Таблица 2 – Результат исследования износостойкости Zr1%Nb и ВТ1-0 с нанесенными покрытиями

	Коэффициент трения	Площадь износа, мкм^2
Zr1%Nb	0,421	8090
Zr + TiO_x	0,523	2819
Zr + ZrO_x	0,416	206
Ti + TiO_x	0,3895	6887
Ti + ZrO_x	0,1528	5635

Исследование влияния покрытий на поглощение водорода циркониевым и титановым сплавом проводилось на установке «GasReactionController». Наводороживание осуществлялось из газовой среды при температуре 450°С и давлении 2 атм, в течении 160 минут. Результаты исследований приведены на рисунке10 и в таблице 3.

Как показали исследования в процессе насыщения из газовой среды при температуре 450°С скорость сорбции водорода сплавом циркония с покрытием ZrO_x значительно ниже, чем у исходного образца (~2,3 раза).

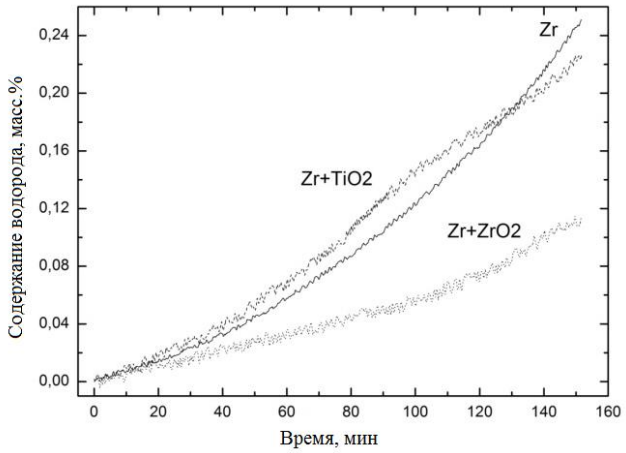

Рисунок 10 – Сорбция водорода сплава Zr1%Nb до и после нанесения покрытий при насыщении из газовой среды при температуре 450 °С

Оксидные пленки толщиной 3 мкм и более состоят преимущественно из столбчатых кристаллов α-ZrO_2 и имеют нестехиометрический состав. При определенной толщине оксидной пленки повышаются ее защитные свойства. В этом случае каталитические и адсорбционные свойства относительно стабилизированной моноклинной модификации окиси циркония уменьшаются. Следовательно, количество адсорбированного водорода на поверхности окиси циркония уменьшается и градиент концентраций на границах окисной пленки снижается. Уменьшение скорости окисления определяется понижением скорости миграции ионов кислорода, анионных вакансий и электронов через окисную пленку, что

приводит к снижению потенциала на границах окисной пленки. Сочетание факторов, обусловленных изменением свойств окисной пленки приводит к уменьшению поглощения водорода.

Таблица 3 – Скорость сорбции водорода циркониевым сплавом Zr1%Nb с покрытиями

Серии образцов	Скорость сорбции, 10-4масс.%/мин
Zr1%Nb	16,8
Zr1%Nb+ZrOx	7,2
Zr1%Nb+TiOx	20
ВТ1-0	19,6
ВТ1-0+ZrOx	16,6
ВТ1-0+TiOx	15,5

Что касается скорости сорбции водорода образцамиZr1%Nb с покрытием TiO_x, то она оказалась выше исходного образца и составила $20 \cdot 10^{-4}$ масс.%/мин. Покрытия нанесенные на сплав ВТ1-0 незначительно снижают скорость сорбции (~1,2 раза). Данное обстоятельство обусловлено состоянием поверхности. Известно, что большое влияние на кинетику поглощения водорода металлом оказывает качество его поверхности. Водород собирается в любых несплошностях и дефектах на поверхности, чем их больше, тем большее количество водорода абсорбирует металл.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что импульсный ионный пучок с длительностью импульса 80 нс, энергией 200 кэВ, плотностью тока 120 А/см^2 и плотностью энергии 1,92 Дж/см^2 модифицирует приповерхностного слоя циркониевого сплава Zr1%Nb на глубину до 2 мкм и титанового сплава ВТ1-0 на глубину ~ 1,5 мкм, увеличивая нанотвердость материала.
2. Показано, что воздействие ИИП вызывает измельчение зерна циркониевого и титанового сплава, образование ячеистой дислокационной структуры в сплаве Zr1%Nb и двойников в титане ВТ1-0, а так же появление карбидной фазы (после воздействия 4 – 6 импульсов пучка).
3. Моделирование воздействия импульсного ионного пучка на цирконий и титан свидетельствует, что высокоскоростной нагрев и последующее охлаждение приповерхностного слоя, создают условия для структурно-фазовых превращений в материале.
4. Экспериментально доказано, что модифицированные поверхностные слои сплавов Zr1%Nb и ВТ1-0 путем облучения ИИП повышают стойкость к водородному воздействию, понижая его концентрацию в объеме материала ~ в 2 раза.
5. Установлено, что TiO_x, нанесенное на циркониевый сплав методом магнетронного напыление, обладают повышенной микро- и

нанотвердостью, приводят к снижению скорости сорбции водорода ~ 2,5 раза и его проницаемость в объем сплава ~ в 2 раза.

6. Показано, что TiO_x покрытие, толщиной ~ 3 мкм, нанесенное на сплав Zr1%Nb и ВТ1-0 методом плазменно-ассистированного дугового напыления пористое и содержит большое количество макрочастиц, в то время как ZrO_x покрытие приводит к сглаживанию рельефа поверхности циркониевого сплава.
7. Экспериментально установлено, что подложка оказывает влияние на адгезионные свойства покрытий, в частности покрытие TiO_x, нанесенное методом плазменно-ассистированного дугового напыления обладает лучшей адгезионной способностью с титаном, в то время как ZrO_x покрытие – со сплавом циркония.
8. Доказано, что ZrO_x покрытие, толщиной ~ 3 мкм, нанесенное на сплав циркония методом плазменно-ассистированного дугового напыления обладает повышенной нанотвердостью (превышающую ~10 раз нанотвердость сплава Zr1%Nb), износостойкостью и снижает скорость сорбции водорода в сплав ~ 2.3 раза.

Оптимальным защитным покрытием от проникновения водорода в объем изделия для циркониевого сплава может служить: ZrOx покрытие, полученное методом плазменно-ассистированного дугового напыления, оно обладает повышенной нанотвердостью, износостойкостью, высокой адгезией и снижает скорость сорбции ~ в 2,3 раза.

Модификация поверхности циркониевого сплава и титана ВТ1-0 импульсным ионным пучком обеспечивает замедление образования трещин при насыщении водородом и снижение проницаемости водорода в объем материала в 2 раза.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Березнеева Е. В. Свойства нанесенного магнетронным распылением TiO_2 покрытия на поверхность циркониевого сплава. Березнеев Д. В., Евтеева Н. А. , Юрьев Ю. Н. , Шулепов И. А. , Чернов И. П. // Известия вузов. Физика. - 2011 - Т. 54 - №. 11/2 - С. 186-189
2. Березнеева Е. В. Исследование воздействия импульсного ионного пучка на циркониевые сплавы. Березнеев Д. В., Евтеева Н. А. , Ремнёв Г. Е. , Черданцев Ю. П. , Степанова О. М. // Известия вузов. Физика. - 2011 - Т. 54 - №. 11/2. - С. 181-185
3. Березнеева Е. В. Влияние водорода на свойства циркониевого сплава с покрытием TiO_x. Березнеев Д. В., Иванова С. В., Пушилина Н. С., Шулепов И. А., Чернов И. П. // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 11/3. - С. 159-162
4. Березнеева Е. В. Взаимодействие водорода с модифицированной импульсным ионным пучком поверхностью циркониевого сплава.

Березнеев Д. В., Кудияров В. Н., Лидер А. М. , Пушилина Н. С., Чернов И. П. // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 11/3. - С. 101-104

5. Березнеева Е. В. Исследование влияния водорода на модифицированный импульсным ионным пучком титановый сплав. Березнеев Д. В., Лидер А. М. , Пушилина Н. С. , Крёнинг Х. В. , Чернов И. П. // Известия вузов. Физика. - 2012 - Т. 55 - №. 11/2. - С. 256-259
6. Березнеева Е. В. Структура и свойства TiO2 покрытий на циркониевый сплав. Березнеев Д. В., Шулепов И. А., Иванова С. В., Юрьев Ю. Н., Чернов И. П. // Известия вузов. Физика. - 2012 - Т. 55 - №. 11/2 - С. 260-264
7. Березнеева Е. В. Особенности электромагнитных методов контроля послойного содержания водорода в конструкционных материалах. Ларионов В. В., Лидер А. М., , Крёнинг Х. В. // Прикладная физика. - 2012 - №. 5. - С. 20-24
8. Березнеева Е. В. Исследование влияния водорода на свойства модифицированного импульсным электронным пучком циркониевого сплава Zr1%Nb. Чернов И. П., Пушилина Н. С., Лидер А. М., Иванова С. В. // Журнал технической физики. - 2013 - Т. 83. - Вып. 9. - С. 38-42
9. Berezneeva E. V. Influence of Hydrogen on the Properties of Zr–1%Nb Alloy Modified by a Pulsed Electron Beam. Chernov I. P., Pushilina N. S., , Lider A. M. , Ivanova S. V. // Technical Physics. - 2013 - Vol. 58 - №. 9. - p. 1280-1283
10. Berezneeva E. V. Physicomechanical Properties of the Surface of a Zirconium Alloy Modified by a Pulsed Ion Beam. Chernov I. P., Beloglazova P. A., Ivanova S. V. , Kireeva I. V., Lider A. M., Remnyov G. E., Pushilina N. S., Cherdantsev Y. P. // Technical Physics. - 2014 - Vol. 59 - №. 4. - p. 535-539
11. Березнеева Е.В. Физико-механические свойства модифицированной поверхности циркониевого сплава импульсным ионным пучком. Чернов И. П., , Белоглазова П.А., Киреева И.В., Лидер А.М., Ремнев Г.Е., Пушилина Н.С., Черданцев Ю.П.. //Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – №. 4.
12. Березнеева Е. В. Свойства ZrO_2 и TiO_2 покрытий, полученных методом плазменно-ассистированного дугового напыления на циркониевом сплаве Э110. Чернов И. П., Пушилина Н. С., Кудияров В. Н., Коваль Н. Н., Крысина О. В., Шугуров В. В., Иванова С. В., Николаева А. Н. //Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – №. 2.

Публикации в других изданиях

13. Чернова Е.В. (Березнеева Е.В.). Исследование свойств наноструктурных защитных покрытий сплава циркония. Пушилина Н.С. //Современные техника и технологии: Сборник трудов XV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных - Томск, 4-8 мая 2009. - Томск: ТПУ, 2009. - с. 144-146

14. Чернова Е.В. (Березнеева Е.В.). Физико - механические свойства сплава циркония Э110, модифицированного импульсным электронным пучком. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Лидер А.М., Мамонтов А.П., Тюрин Н.С., Пушилина Н.С., Гаранин Г.В. //Университетская книга: Материалы трудов XXXVIII МК по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами - Московский гос. университет им. М.В. Ломоносова, 27 - 29 мая 2008. - Москва: , 2009. - с. 159
15. Чернова Е.В. (Березнеева Е.В.). Влияние обработки поверхности на поглощение водорода и механические характеристики сплава циркония Э110. Пушилина Н.С. //Современные техника и технологии: Сборник трудов XV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных - Томск, 4-8 мая 2009. - Томск: ТПУ, 2009. - с. 117-118
16. Чернова Е.В. (Березнеева Е.В.). Влияние водорода на свойства сплава Zr-1%Nb, модифицированного импульсным электронным пучком. Пушилина Н.С., Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Лидер А.М. //Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами: Сборник тезисов докладов 4-й международной конференции - Воронеж, 5-10 июля 2010. - Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2010. - с. 117-122
17. Березнеева Е. В. Свойства нанесённых магнетронным напылением TIO_X покрытий на поверхность циркониевых сплавов. Березнеев Д. В., Чернов И. П. , Шулепов И. А. , Иванова С. В. // XLII Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: Тезисы докладов, Москва, 29-31 Мая 2012. - Москва: Университетская книга, 2012 - С. 140
18. Березнеева Е. В. Исследование проницаемости водорода в цирконий через защитные покрытия, модифицированные импульсным ионным пучком. Березнеев Д. В., Пушилина Н. С. [Электронный ресурс] // Современные техника и технологии: сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск, 18-22 Апреля 2011. - Томск: ТПУ, 2011 - Т. 2 - С. 99-100 - 1 электрон.опт. диск (CD-ROM)
19. Березнеева Е. В. Исследование физико-механических свойств сплава Zr1%Nb, облученного импульсным ионным пучком. Березнеев Д. В., Пушилина Н. С. [Электронный ресурс] // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов VIII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 26-29 Апреля 2011. - Томск: ТПУ, 2011 - С. 25-27 - .
20. Березнеева Е. В. Свойства поверхностного слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным ионным пучком. Березнеев Д. В., Пушилина Н. С., Чернов И. П., Лидер А. М., Черданцев Ю. П., Ремнёв Г. Е. , Иванова С. А. // XLII Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: Тезисы

докладов, Москва, 29-31 Мая 2012. - Москва: Университетская книга, 2012 - С. 140
21. Березнеева Е. В. Воздействие водорода на модифицированную импульсным электронным пучком поверхность циркониевого сплава. Пушилина Н. С., Чернов И. П., Крёнинг Х. В., Лидер А. М., Кудияров В. Н., Иванова С. В. // XLII Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: Тезисы докладов, Москва, 29-31 Мая 2012. - Москва: Университетская книга, 2012 - С. 138
22. Березнеева Е. В. Микроструктура поверхностности циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным пучком. Пушилина Н. С., Чернов И. П., Коваль Н. Н., , Иванова С. В., Лидер А. М. , Черданцев Ю. П. // XLII Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: Тезисы докладов, Москва, 29-31 Мая 2012. - Москва: Университетская книга, 2012 - С. 141
23. Березнеева Е.В. Защитные свойства модифицированной поверхности циркониевого сплава Э110 от проникновения водорода в объём. Чернов И. П. , Черданцев Ю. П. , Пушилина Н. С. , Лидер А. М., Иванова С. В. , Евтеева Н. А. // XLI Международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами : Тезисы докладов, Москва, 31 Мая-2 Июня 2011. - Москва: Университетская книга, 2011 - С. 126
24. Berezneeva E. V. Effect of hydrogenon the properties of alloy Zr1%Nb. Berezneev D. V., Pushilina N. S. // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов VIII Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 26-29 Апреля 2011. - Томск: ТПУ, 2011 - С. 28-30 - 1 электрон.опт. диск (CD-ROM)
25. Berezneeva E. V. Influence of pulsed ion beam on structure and properties of zirconium alloy. Pushilina N. S., Berezneev D. V., Chernov I. P., Lider A. M. // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Tehnologies. - 2012 - Vol. 6, Part 1. - p. 179-185 [4925-2012]
26. Berezneeva E. V. Modification of surface of zirconium alloys by pulsed electron beams. Pushilina N. S., Lider A. M., Chernov I. P. // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Tehnologies. - 2012 - Vol. 6, Part 2 - Issue 2 - p. 84-90
27. Berezneeva E. V. Structure and Properties of Zirconium Alloy after Modification by Pulse Ion Beam. Pushilina N. S., Berezneev D. V., Chernov I. P., Lider A. M., Kryoning K. V. // Applied Mechanics and Materials. - 2013 - Vol. 302. - p. 82-85
28. Berezneeva E. V. Effect of Pulsed Electron Beam Treatment and Hydrogen on Properties of Zirconium Alloy. Pushilina N. S., Stepanova E. N., , Lider A. M. , Chernov I. P. , Ivanova S. V. // Applied Mechanics and Materials. - 2013 - Vol. 302. - p. 66-71