

**НАВОДОРОЖИВАНИЕ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 С ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ
НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ КАТОДНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ
С РАЗЛИЧНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ СМЕЩЕНИЯ**

Т.С. Прямушко, Е.Б. Кашкаров

Научный руководитель: ассистент каф. ОФ ФТИ, к.т.н. Р.С. Лаптев
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

**HYDROGENATION OF ZR-1NB ALLOY WITH TiN_x FILMS DEPOSITED BY FILTERED
CATHODIC VACUUM ARC AT DIFFERENT PULSED BIAS VOLTAGE**

T.S. Priamushko, E.B. Kashkarov

Scientific Supervisor: research assistant of General Physics Department, Dr. R.S. Laptev
Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin str., 30

E-mail: tatyana.pryamushko@mail.ru

***Abstract.** This research shows the hydrogenation behavior of Zr-1%Nb samples with the titanium nitride coatings deposited by filtered cathodic vacuum arc with different bias voltage. Research results on the structure and elemental analysis coatings based on TiN, deposited with a different bias voltage, show that an increase in capacity results in a reduction of coating thickness, as well as in the ratio Ti / N .*

Основные технологические и эксплуатационные характеристики конструкционных материалов определяются содержанием в них газообразных примесей [1]. Основная проблема ухудшения эксплуатационных характеристик циркониевых сплавов связана с проникновением и накоплением водорода, что приводит к снижению их пластичности, охрупчиванию и замедленному гидридному растрескиванию. Одними из наиболее распространенных водородонепроницаемых покрытий являются покрытия на основе нитрида титана (TiN) [2], обладающие высокой химической стойкостью. Поскольку во время эксплуатации конструкционные материалы подвергаются агрессивному воздействию внешней среды, покрытие должно быть прочным, износостойким и обладать высокими адгезионными характеристиками. Наиболее популярным методом получения данных покрытий является метод катодно-дугового осаждения (КДО), характеризующийся высокой плотностью и адгезией покрытий. Недостатком метода является появление микрокапельной фракции на получаемых покрытиях [3]. Для минимизации данного дефекта используются плазменные фильтры и подача импульсного потенциала смещения на подложку [3] при напылении покрытий. Однако процесс наводороживания циркониевых сплавов с покрытиями на основе TiN, напыленных методом КДО с различными потенциалами смещения остается малоизученным. В связи с этим, целью данной работы является изучение процесса наводороживания образцов циркониевого сплава Э110 (Zr-1%Nb) с покрытием на основе TiN, полученных методом КДО с различными потенциалами смещения.

В качестве объекта исследования были выбраны шлифованные образцы циркониевого сплава Э110 20×20×1 мм. Средняя шероховатость после пробоподготовки образцов составила $R_a=0,05$ мкм. Покрытия

TiN наносились методом КДО на установке «Радуга спектр» кафедры общей физики Томского политехнического университета. Предельное остаточное давление в камере составляло $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па. Для реализации метода КДО в установке используется вакуумно-дуговой испаритель с плазменным фильтром. В качестве катода использовался титан марки ТПЧ (99,99 %). Частота следования импульсов при подаче смещения на подложку 100 кГц. Насыщение образцов водородом проводилось из газовой среды при температуре 350 °С и давлении 2 атм с использованием автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller. Анализ распределения элементов по толщине покрытия проводился методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда (GDOES) на установке GD-Profilер 2 фирмы Horiba. Рентгеноструктурный анализ был проведен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK α).

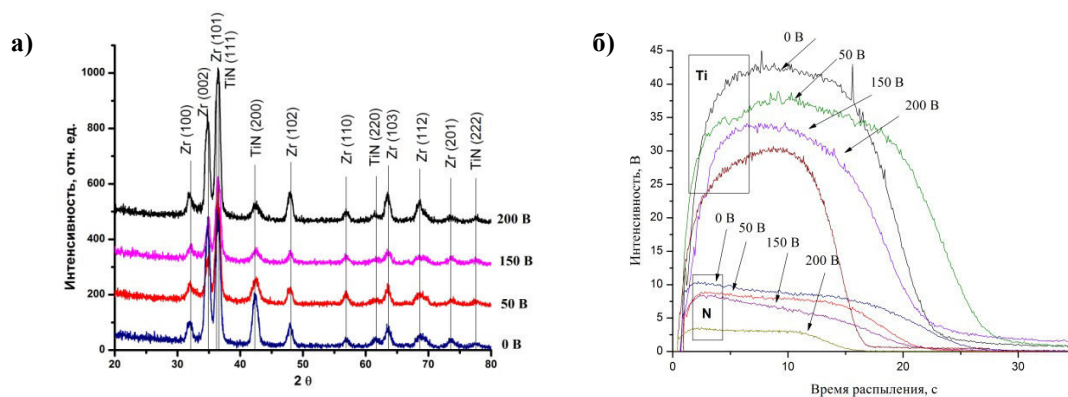


Рис. 1. а – Рентгеновские дифрактограммы покрытия TiN на подложке из циркониевого сплава Zr–1%Nb при различных потенциалах смещения, б – профили распределения элементов в покрытиях

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного анализа

Образец	Фаза	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, нм
Zr/TiN 0 В	TiN	28,9	a=0,425
	Zr	71,1	a=0,323; c=0,514
Zr/TiN 50 В	TiN	49,4	a=0,424
	Zr	50,6	a=0,323; c=0,514
Zr/TiN 150 В	TiN	39,9	a=0,424
	Zr	60,1	a=0,324; c=0,515
Zr/TiN 200 В	TiN	37,7	a=0,424
	Zr	62,3	a=0,324; c=0,515

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов циркониевого сплава с покрытием TiN представлены на рисунке 1а. Анализ рентгенограмм показал наличие фазы TiN (ГЦК) и Zr (ГПУ). В случае отсутствия потенциала смещения присутствуют рефлексы в направлении плоскости (200), (220) и (222), интенсивность которых снижается при увеличении потенциала смещения. Изменение интенсивностей рефлексов в направлениях плоскостей (111) и (200) свидетельствуют о переориентации кристаллитов покрытия в направлении плоскости (111), при этом структура становится наиболее плотно упакованной и требует больше энергии для формирования, что обеспечивается подачей отрицательного смещения. В таблице 1 представлены значения содержания обнаруженных фаз в объемных процентах, а также параметры решеток. Параметр решетки для TiN соответствует стехиометрическому TiN (0,4244 нм

[4]). Как видно из таблицы, с подачей потенциала смещения параметры решетки для покрытия изменяются незначительно. Содержание фазы TiN увеличивается при подаче потенциала смещения 50 В с 28,9 об.% (без смещения) до 49,4 об.%. Однако при дальнейшем увеличении потенциала смещения до 150 и 200 В содержание данной фазы уменьшается (таблица 1), что связано с уменьшением толщины покрытия анализируемого слоя.

На рисунке 1б представлены профили распределения элементов в покрытиях на основе TiN. При увеличении потенциала до 50 В толщина слоя TiN увеличивается, поскольку происходит смещение ионного облака ближе к подложке, т.е. увеличивается количество ионов достигших циркониевого сплава. Увеличение потенциала смещения до 150 В и выше приводит к уменьшению толщины покрытия, что объясняется интенсивным процессом распыления покрытия высокоэнергетичными ионами, ускоряемыми за счет отрицательного смещения.

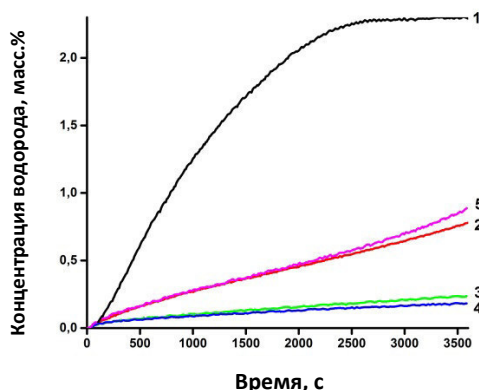


Рис. 2. Графики сорбции водорода: 1 – без покрытия, 2 – 0 В, 3 – 50 В, 4 – 150 В, 5 – 200 В

На рисунке 2 представлены графики сорбции водорода. Как видно из графика, покрытие на основе TiN уменьшает концентрацию поглощенного водорода более чем в 2 раза в сравнении с исходным образцом. При этом увеличение потенциала смещения до 50, а затем до 150 В также приводит к уменьшению концентрации поглощенного водорода до 0,3 масс.%. Однако повышение потенциала смещения до 200 В приводит к повышению скорости сорбции водорода и ухудшению защитных свойств покрытия (рисунок 2).

Таким образом, по результатам исследований структуры и элементного анализа покрытий на основе TiN, нанесенных методом КДО с различными потенциалами смещения, видно, что увеличение потенциала приводит к уменьшению толщины покрытий, а также к уменьшению соотношения Ti/N. Водородостойкость TiN возрастает с увеличением потенциала смещения до 150 В, однако с его увеличением до 200 В защитные свойства покрытия снижаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Madina V., Azkarate I. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys. International journal of hydrogen energy. Vol. 34.14 (2009). P. 5976-5980.
2. Kashkarov E.B., Nikitenkov N.N., Tyurin Yu.I., Syrtanov M.S., Zhang Le. The formation of stable hydrogen impermeable TiN-based coatings on zirconium alloy Zr1% Nb. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 81. 1 (2015). P. 012017.
3. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: НИЦ «ХФТИ», 2005. – 236 с.
4. Grimberg I. et al. Multicomponent Ti–Zr–N and Ti–Nb–N coatings deposited by vacuum arc. Surface and Coatings Technology. Vol. 108 (1998). P. 154-159.