

08

## Радиационная стойкость высокоэнтропийных наноструктурированных покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N

© Ф.Ф. Комаров,<sup>1</sup> А.Д. Погребняк,<sup>2</sup> С.В. Константинов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательское учреждение

„Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко“ Белорусского государственного университета, 220045 Минск, Белоруссия

<sup>2</sup> Сумский государственный университет,

40007 Сумы, Украина

e-mail: mymail3000@tut.by

(Поступило в Редакцию 26 февраля 2015 г.)

Впервые исследовано влияние высокофлюенсного ионного облучения наноструктурированных покрытий на базе высокоэнтропийного соединения (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N. Облучение проводилось ионами гелия с энергией 500 keV в диапазоне флюенсов  $5 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. Для моделирования процессов эксплуатации в ядерном реакторе проведен термический отжиг покрытий после ионного облучения при температуре 773 K в течение 15 min. Исследованы элементный состав, структура, морфология, а также прочностные свойства покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N до и после облучения. По результатам исследований не выявлено существенных структурных или фазовых изменений покрытий после облучения, кроме сильного дробления кристаллитов покрытий до величины менее 10 nm. Также не выявлено изменений в атомном составе покрытий. Установлено нелинейное влияние флюенса облучения на твердость покрытий. По результатам исследований можно утверждать, что наноструктурированные покрытия (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N являются радиационно-стойкими и перспективны в качестве покрытий оболочек ТВЭЛ ядерных реакторов.

### Введение

Высокоэнтропийные нитридные системы, такие как (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N, представляют большой интерес ввиду своих уникальных свойств. Как было показано в работах [1–7], при экстремальном увеличении энтропии системы релаксационные процессы не успевают происходить, и система остается в неравновесном состоянии. В случае покрытий это способствует улучшению таких их важных эксплуатационных свойств, как твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, жаростойкость и жаропрочность [1–5]. Высокая энтропия достигается созданием многокомпонентного неупорядоченного твердого раствора как единственной фазы покрытия, формируемого вакуумным методом нанесения. Данная категория методов нанесения покрытий характеризуется низкой температурой процесса осаждения материала на подложку и, как следствие, высокой скоростью зародышеобразования и низкой скоростью роста зародышей покрытия. Указанная особенность дополнительно способствует повышению энтропии формируемой системы и созданию ультрамелкодисперсной структуры – нанокристаллической пленки.

Как известно, состояние системы описывается функцией термодинамического потенциала [8]:

$$G = U + pV - TS, \quad (1)$$

где  $U$  — внутренняя энергия,  $p$  — давление,  $V$  — объем,  $T$  — температура,  $S$  — энтропия.

Устойчивость термодинамической системы характеризуется минимумом свободной энергии Гельмгольца:

$$F = U - TS. \quad (2)$$

При постоянной внутренней энергии и температуре варьируемым параметром остается энтропия. Следовательно, более термодинамически устойчивым состоянием системы при заданной температуре будет состояние с более высокой энтропией. Нельзя однозначно утверждать, что такое состояние будет стабильным, скорее оно будет являться метастабильным. Но, как известно, чтобы вывести систему из метастабильного состояния, необходимо сообщить ей некоторую энергию  $\Delta E$ . При постоянной температуре энергетический барьер  $\Delta E$  можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta E = F_1 - F_2 &= (U - TS_1) - (U - TS_2) \\ &= TS_2 - TS_1 = T(S_2 - S_1), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $F_1$  и  $F_2$  — начальное и конечное значения свободной энергии системы,  $S_1$  и  $S_2$  — начальное и конечное значения энтропии системы. Таким образом, изменение энтропии системы прямо пропорционально изменению свободной энергии и в метастабильном состоянии термодинамически невыгодно.

Следовательно, можно предположить, что внешние воздействия, такие как термический нагрев, действие агрессивных сред (кислоты, щелочи), ионизирующее облучение будут достаточно слабо сказываться на изменении структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов, если энергетический барьер  $\Delta E$  достаточно велик.

Поведение этого интересного для покрытий класса материалов при воздействии потоков ионизирующих излучений и, в частности, быстрых ионов в литературе не рассматривалось.

Целью настоящей работы было изучение радиационной стойкости высокоэнтропийных наноструктурированных покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N при облучении ионами He<sup>+</sup> с энергией 500 keV.

При облучении металлов легкими ионами (H<sup>+</sup>, He<sup>+</sup>) с энергиями в сотни keV потери энергии происходят по двум каналам: на возбуждение электронной подсистемы твердого тела и на формирование простых дефектов структуры. При этом каскады атомных смещений, затухание которых завершается образованием сложных дефектных ансамблей — обедненных и обогащенных зон, в этом случае не возникают [9], и теоретическая интерпретация постимплантационных свойств материалов с позиции свободной энергии, энтропии и влияния размеров зерен значительно упрощается. В то же время облучение металлов и сплавов пучками ионов гелия с энергиями сотни keV–несколько MeV используется для моделирования процессов радиационного повреждения конструкционных материалов ядерных реакторов, чаще всего оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) [10].

## Материалы и методы исследования

Покрытия (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N были нанесены методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения с различным потенциалом смещения на подложке  $U_b$  и при различном парциальном давлении азота  $P$  в вакуумной камере (см. таблицу). Использовался вакуумно-дуговой источник „Булат-3Г“ с ВЧ-генератором. Потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ-генератора, который генерировал импульсы затухающих колебаний с частотой  $\leq 1$  MHz, длительность каждого импульса составляла 60  $\mu$ s с частотой повторения  $\approx 10$  kHz. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке благодаря ВЧ-диодному эффекту составляла 2–3 kV. Для получения нитридов в вакуумную камеру с образцами напускали атомарный азот при различных давлениях и значениях потенциала на подложке.

Образцы подвергались облучению ионами гелия с энергиями 500 keV и флюенсами от  $5 \cdot 10^{16}$  до  $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> на ускорителе ионов AN 2500 фирмы „High Voltage Engineering Europe B.V.“. Затем проводился термический отжиг покрытий при температуре 773 K в течение 15 min. Данные операции проводились с целью моделирования влияния среды в ядерном реакторе, где конструкционные материалы подвергаются ионизирующему облучению, а также облучению быстрыми и тепловыми нейтронами [9]. Состав облученных покрытий изучался методом резерфордского обратного рассеяния (RBS) ионов гелия с энергией 1.5 MeV, разрешение детектора составляло 15 keV. Структура

покрытий исследовалась методами оптической микроскопии, рентгеноструктурного и фазового анализа на установке ДРОН-3 с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Запись дифракционных линий осуществлялась в режиме сканирования (по точкам). Шаг сканирования — 0.1%, время набора импульсов в точке 15 s. Рентгеновскую съемку выполняли в монохроматизированном CoK $\alpha$ -излучении при ускоряющем напряжении 30 kV и анодном токе 10 mA. Кристалл-монохроматор, в качестве которого использовался пиролитический графит, устанавливался на пути вторичного (дифрагированного) пучка лучей. Дифракционную картину регистрировали в диапазоне углов рассеяния ( $2\theta = 10$ – $130^\circ$ ). Точность измерения межплоскостных расстояний  $d/n$  составляла  $\pm 0.0005$  nm.

Также структура и морфология покрытий исследовались методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi SU3400, ускоряющая электроны разность потенциалов была равна 15 keV.

Были проведены дюрометрические испытания покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N по методу восстановленного отпечатка для исследования влияния облучения на эксплуатационные свойства покрытия. Испытание на микротвердость вдавливанием по методу восстановленного отпечатка заключается в нанесении на испытываемую поверхность образца (изделия) отпечатка под действием статической нагрузки, приложенной к алмазному наконечнику в течение определенного времени. Измерения микротвердости покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N проводились на установке DuraScan 20. Использовались нагрузки в диапазоне величин 0.09–0.98 N.

## Результаты и их обсуждения

Методом POP (рис. 1, таблица) установлено однородное распределение концентрации элементов по толщине покрытия.

Наличие вредных примесей, таких как кислород, сера, фосфор, не обнаружено, что свидетельствует о высоком качестве полученных пленок покрытий. Установлено наличие азота в составе покрытий на уровне 50 at.%. Следовательно, формируется стехиометрический нитрид типа TiN и чистая металлическая фаза отсутствует [11,12]. Кроме того, отсутствие в покрытиях углерода, кислорода, бора и иных примесей, способных образовывать фазы внедрения в металлах, свидетельствует о том, что 90–95% октаэдрических пор кристаллической решетки занято атомами азота.

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы от покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N. Как видно из рентгеновских дифрактограмм до облучения (рис. 2, а), в покрытиях присутствует одна фаза с гранцентрированной кубической кристаллической решеткой (ГЦК). Данная фаза представляет собой твердый раствор замещения на базе нитридов металлов IV, V групп таблицы Д.И. Менделеева с решеткой типа NaCl. Металлы Ti, Hf, Zr, V,

Элементный состав покрытия (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N

№	$U_b, V$	P, Pa	Концентрация, at.%						Параметр решетки, nm
			N	Ti	V	Zr	Nb	Hf	
505	-110	$5 \cdot 10^{-1}$	49.15	16.63	5.91	8.17	8.88	11.26	0.4405
507	-50	$5 \cdot 10^{-1}$	51.13	25.31	4.72	5.70	6.31	6.84	0.4362
512	-200	$8 \cdot 10^{-2}$	46.65	17.03	2.79	12.01	12.54	8.99	0.4435
515	-200	$3 \cdot 10^{-2}$	36.05	20.13	2.28	17.12	17.50	6.93	0.4433
523	-200	$2.3 \cdot 10^{-1}$	43.44	17.80	1.45	16.39	16.99	3.92	0.4408

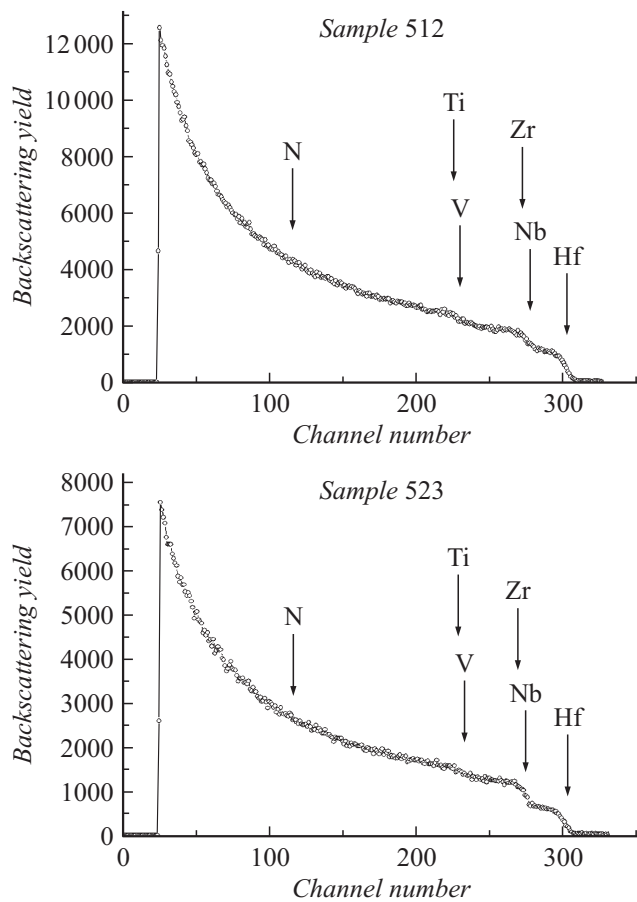
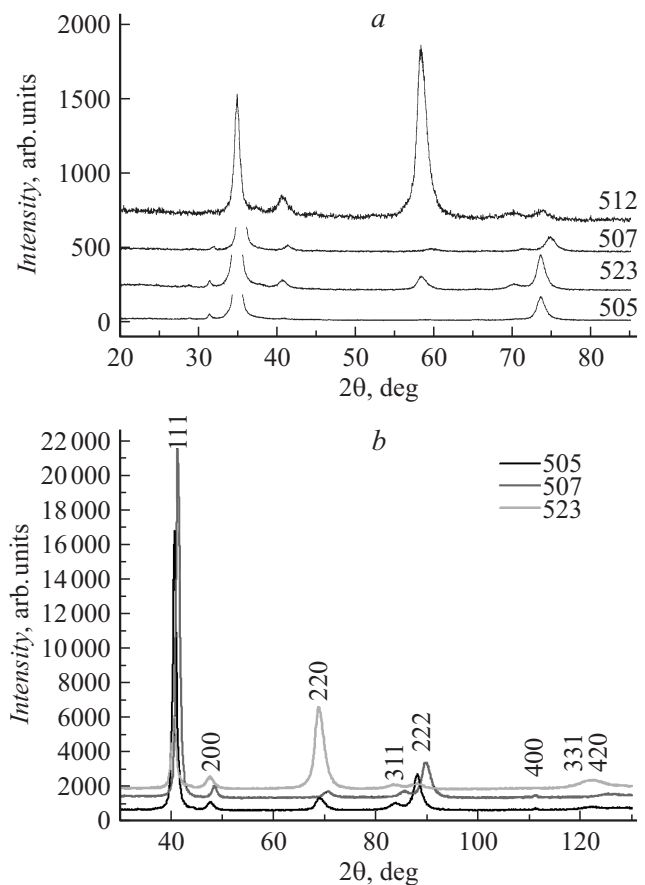


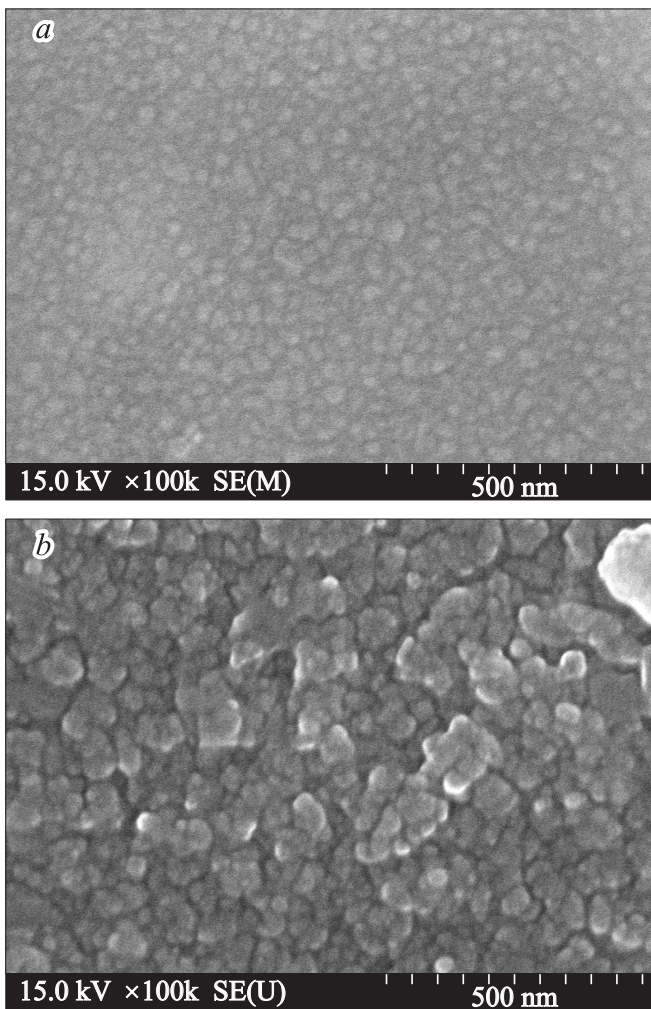
Рис. 1. Спектры RPO ионов гелия от покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N.

Nb замещают друг друга в металлической подрешетке, азот внедряется в октаэдрические поры кристаллической решетки, образуя подрешетку, смещенную относительно подрешетки металла на половину периода в направлении пространственной диагонали куба, так что узел  $[[000]]$  азотной ячейки совпадает с узлом  $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$  металлической ячейки. Параметр решетки варьируется в диапазоне 0.4362–0.4435 nm в зависимости от элементного состава покрытий. Различные положения пиков на дифрактограммах объясняются различным периодом кристаллической решетки покрытий с различным элементным составом — атомы Hf, Nb, Zr увеличивают

параметр решетки, атомы Ti, V — уменьшают его. Уширение дифракционных максимумов свидетельствует о наноструктурированности покрытий. Рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера [13] размер кристаллитов покрытий составил величину 240–250 nm.

Как следует из рис. 2, б, общая характеристика дифракционной картины после облучения ионами гелия с энергией 500 keV, флюенс  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> принципиально не изменяется. По-прежнему в покрытиях присутствует одна фаза — твердый раствор азота в металлической ГЦК решетке типа NaCl. При этом установлено, что облучение ионами гелия до флюенсов

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от покрытий: (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N до облучения (а) и после облучения ионами He<sup>+</sup> с энергией 500 keV, флюенс  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (б).



**Рис. 3.** Фотографии микроструктуры покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии. *a* — исходное покрытие, *b* — облучение He<sup>+</sup>, флюенс  $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (нижний слой покрытия после частичного отшелушивания).

$1 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> приводит к измельчению кристаллитов покрытий. Так, размер кристаллитов покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N после облучения ионами гелия с флюенсом  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, рассчитанный по формуле Селякова–Шеррера [13], составил величину 5–10 nm, т.е. средний размер зерен уменьшился больше чем на порядок величины.

На рис. 3 представлены фотографии покрытий, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На фотографиях отчетливо различимы кристаллиты покрытий. На рис. 3, *b* приведена фотография, снятая с области после отслоения части покрытия при облучении ионами гелия с флюенсом  $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, когда выявляется более структурированный рельеф поверхности. Размер кристаллитов составил величину 240–250 nm до облучения (рис. 3, *a*) и 50–60 nm после облучения ионами гелия с энергией 500 keV, флю-

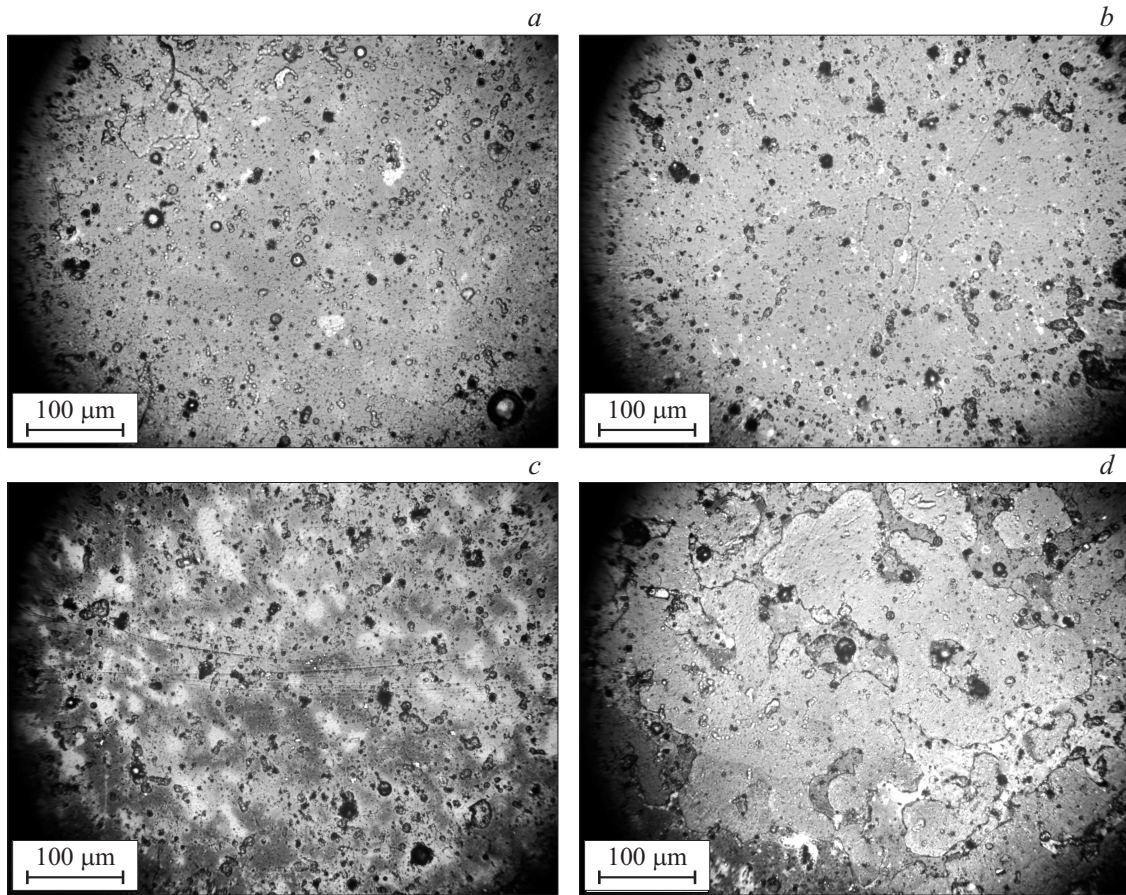
енс  $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. Полученные данные подтверждают результаты рентгеноструктурного фазового анализа, где был установлен такой же размер кристаллитов покрытий до и после облучения. Следовательно, облучение высокими флюенсами ионов ( $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) приводит к сильному измельчению кристаллитов высокоэнтропийных покрытий. Анализ покрытий методом СЭМ не выявил крупных блистеров, следовательно, гелий не агломерируется в масштабные пузыри, по крайней мере до размеров 40–50 nm. Возможно, происходит накопление гелия в структуре покрытий после облучения на наноуровне, как это было показано в работе [14].

На рис. 4 представлены фотографии облученных покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N, полученные с помощью оптической микроскопии.

Как видно из рис. 4, изменения в морфологии покрытий отсутствуют до флюенса облучения  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. Поверхностная дефектность, которая наблюдается на рис. 4, *a* и *b*, не является радиационно-индуцированной. При флюенсе облучения  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (рис. 4, *c*) наблюдаются местные повреждения поверхности покрытия, по всей видимости, являющиеся результатом селективного распыления материала покрытия, преимущественно азота, и накопления мельчайших (наноразмерных) блистеров гелия в материале. О возможности протекания подобных процессов сообщалось в литературе [14,15]. При флюенсе облучения  $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (рис. 4, *d*) наблюдаются очаги разрушения покрытия в результате эксфолиации (отшелушивания). Однако в областях разрушения покрытия измеренная твердость составляет 50–60% твердости исходного покрытия, следовательно, разрушение покрытия происходит не до подложки, а до области локализации максимума концентрации радиационно-индуцированных дефектов и внедренной примеси. Данный факт подтверждается результатами микрорентгеноспектрального элементного анализа, выполненного на специализированной приставке к сканирующему электронному микроскопу Hitachi SU3400, где обнаружен тот же элементный состав в нижней области покрытия после частичного разрушения, что и в области исходного необлученного покрытия. Не обнаружено также образования макро- либо микроскопических блистеров в покрытиях при всех исследованных флюенсах облучения.

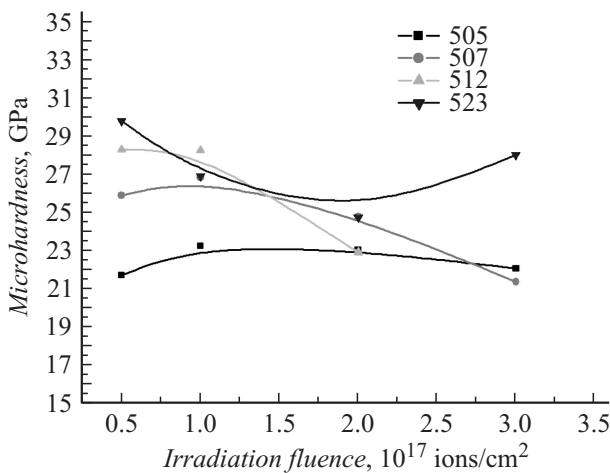
Для исследования радиационной стойкости механических свойств покрытий после облучения были проведены дюрометрические испытания, результаты которого отображены на рис. 5.

Установлено нелинейное влияние флюенса облучения на микротвердость высокоэнтропийных покрытий. Тенденция такова, что для образцов 505, 507 и 512 происходит упрочнение покрытий до флюенса  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> приблизительно на 4–10%. Далее, при увеличении флюенса до  $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> наблюдается уменьшение микротвердости на 9–15%. Для образца с минимальной концентрацией атомов самого тяжелого компонента — Hf



**Рис. 4.** Фотографии микроструктуры покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N после облучения ионами гелия с энергией 500 keV, с флюенсами  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> (a),  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (b),  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (c),  $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (d).

наблюдается противоположная зависимость микротвердости от флюенса ионов гелия. Микротвердость покрытия с ростом флюенса до  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> уменьшается, а затем заметно возрастает при  $D = 3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.



**Рис. 5.** График зависимости микротвердости покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N с разным содержанием компонент (таблица) от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 keV.

Измерение при этом флюенсе проводилось на неповрежденной части, без следов флехинга, на поверхности покрытия.

Причина такого нелинейного и весьма необычного поведения микротвердости высокоэнтропийных покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N под воздействием облучения ионами гелия кроется в изменениях в кристаллической структуре материала. Облучение материалов высокими флюенсами высокоэнергетических ионов приводит к ряду радиационно-индуцированных эффектов, рассмотренных ранее в монографии [9]. В нашем случае после облучения отсутствуют выделения новых фаз, не происходит существенного изменения параметра решетки, как было установлено методом рентгеноструктурного фазового анализа, но изменения твердости происходят. Определенный вклад в увеличение твердости при умеренных флюенсах облучения ионами He<sup>+</sup> вносит обнаруженное нами измельчение зерен в покрытиях. Дальнейшее снижение микротвердости при увеличении флюенса облучения вызвано радиационно-индуцированными релаксационными процессами в высокоэнтропийных покрытиях и, как следствие, увеличением размеров кристаллитов. Накопление дефектов структуры с ростом флюенса ионов также может вызывать уменьшение микротвердости.

## Выводы

По результатам исследования можно сделать вывод, что высокая энтропия системы (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N стабилизирует формирование однофазной системы в виде неупорядоченного твердого раствора и предотвращает формирование интерметаллических соединений в процессе кристаллизации покрытия. Покрытия имеют структуру с размером кристаллитов 240–250 nm. Установлено, что облучение покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N ионами гелия с энергией 500 keV не приводит к заметным изменениям структурно-фазового состояния их до флюенсов около  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> кроме сильного дробления зерен. Также установлено отсутствие блистиринга покрытий при всех исследованных флюенсах облучения. При облучении с флюенсом  $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> происходит эксфолиация (отшелушивание) пленки покрытия до глубины залегания максимума концентрации радиационно-индуцированных дефектов и внедренного гелия. Обнаружен факт нелинейного влияния флюенса облучения на микротвердость покрытий (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N. Установлено, что ионное облучение слабо сказывается на прочностных характеристиках покрытий. Изменения величины микротвердости наблюдаются в пределах 9–17% при облучении ионами гелия с энергией 500 keV в диапазоне флюенсов от  $5 \cdot 10^{16}$  до  $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Установленная высокая радиационная стойкость высокоэнтропийных покрытий обусловлена эффективными механизмами рекомбинации точечных радиационно-индуцированных дефектов в наноструктурированных покрытиях, в первую очередь на границах кристаллитов. Можно прогнозировать, что данные покрытия являются перспективными в качестве радиационно-стойких на оболочках ТВЭЛ ядерных реакторов.

## Список литературы

- [1] Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Береснев В.М., Кыльшканов М.К., Кирик Т.В., Дуб С.Н., Комаров Ф.Ф., Шитленко А.П., Тулеушев Ю.Ж. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 124–131.
- [2] Погребняк А.Д., Шпак А.П., Береснев В.М., Кирик Г.В., Колесников Д.А., Комаров Ф.Ф., Конарский П., Махмудов Н.А., Каверин М.В., Грудницкий В.В. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 13. С. 90–97.
- [3] Krause-Rechberg R., Pogrebnjak A.D., Borisyuk V.N., Kaverin M.V., Ponomarev A.G., Belokur M.A., Yoshi K., Takeda Y., Beresnev V.M., Sobol' O.V. // The Physics of Metals and Metallography. 2013. Vol. 114. N 8. P. 672.
- [4] Liang S.-Ch., Chang Z.-Ch., Tsai D.-Ch., Lin Y.-Ch., Sung H.-Sh., Deng M.-J., Shieu F.-Sh. // Appl. Surface Science. 2011. Vol. 257. P. 7709.
- [5] Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. // Materials Science Forum. 2007. Vol. 560. P. 1–9.
- [6] Lin S.-Y., Chang S.-Y., Huang Y.-C., Shieu F.-S., Yeh J.-W. // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 206. N 24. P. 5096–5102.
- [7] Li A., Zhang X. // Acta Metallurgica Sinica. 2009. Vol. 22. N 3. P. 219–224.
- [8] Шепелевич В.Г. Структурно-фазовые превращения в металлах. Минск, БГУ, 2007. 167 с.
- [9] Komarov F.F. Ion Beam Modification of Metals. N. Y.: Gordon and Breach, 1992. 249 p.
- [10] Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф., Пилько В.В., Пилько В.В. // Инж. физ. журн. 2013. Т. 86. № 6. С. 1393–1396.
- [11] Komarov F.F., Konstantinov S.V., Pogrebnjak A.D., Pilko V.V., Kozak C., Opielak M. // Acta Physica Polonica A. 2014. Vol. 20. P. 109–113.
- [12] Komarov F.F., Konstantinov S.V., Pilko V.V. // J. Friction and Wear. 2014. Vol. 35. N 3. P. 215–223.
- [13] Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
- [14] Hong M., Ren F., Zhang H., Xiao X., Yang B., Tian C., Fu D., Wang Y., Jiang C. // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101. P. 153 117.
- [15] Shen T.D., Feng S., Tang M., Valdez J.A., Wang Y., Sickafus K.E. Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 263 115.