

## Свойства $ZrO_2$ и $TiO_2$ покрытий, полученных методом плазменно-ассистированного дугового напыления на циркониевом сплаве Э110

© И.П. Чернов,<sup>1</sup> Е.В. Березнеева,<sup>1</sup> Н.С. Пушилина,<sup>1</sup> В.Н. Кудияров,<sup>1</sup> Н.Н. Коваль,<sup>1,2</sup> О.В. Крысина,<sup>2</sup> В.В. Шугуров,<sup>2</sup> С.В. Иванова,<sup>3</sup> А.Н. Николаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

<sup>2</sup> Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055 Томск, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, 115333 Москва, Россия  
e-mail: chernov@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 14 мая 2014 г.)

Исследованы структура, физико-механические свойства и проникновение водорода в объем сплава Э110 с покрытиями  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , нанесенными вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом. Нанесение покрытий вызывает повышение износостойкости, твердости и адгезионных свойств циркониевого сплава. Установлено, что нанесение покрытия  $ZrO_2$  позволяет снизить скорость поглощения водорода сплавом  $Zr1\%Nb$  по сравнению с исходным материалом при температурах наводороживания  $450^\circ C$ .

### Введение

Циркониевые сплавы нашли широкое применение в ядерной энергетике в качестве конструкционных материалов для тепловыделяющих элементов, чехлов, канальных труб и других компонентов тепловыделяющих сборок. Это обстоятельство объясняется низким сечением захвата тепловых нейтронов, хорошей коррозионной стойкостью и прочностными характеристиками [1,2]. Важной проблемой, связанной с использованием циркониевых сплавов, является накопление водорода в изделиях в процессе эксплуатации легководных ядерных реакторов. Водород, образуясь в результате радиолитической воды, ядерных реакций, проникает в материал, вызывает коррозию и, как следствие, происходит ухудшение эксплуатационных свойств изделий [1–5]. В этой связи невозможно дальнейшее продление ресурса тепловыделяющих сборок (ТВС) легководных реакторов без решения проблемы коррозии и наводороживания циркониевых компонентов, входящих в их состав.

Перспективным и экономически целесообразным методом повышения эксплуатационных свойств циркониевых изделий и их защиты от коррозии и наводороживания является модификация поверхности изделий или создание защитных покрытий. В частности, эффективными способами модификации поверхности материалов являются пучковые методы [6–11], которые активно разрабатываются и внедряются в промышленное производство во многих странах мира. При воздействии импульсного электронного пучка (ИЭП) или ионного пучка (ИИП) поверхностный слой материала быстро нагревается до температуры плавления, а затем также быстро охлаждается [6,8–12]. В результате этого происходит изменение его структурно-фазового

состояния и физико-механических свойств, а именно уменьшается размер зерна, повышается нанотвердость и износостойкость, гомогенизируется фазовый состав. В работах [8–10] исследовалось воздействие ИЭП и ИИП на свойства циркониевого сплава  $Zr1\%Nb$ . Было показано, что в процессе облучения ИЭП с плотностью энергии  $18 J/cm^2$  образуется модифицированный поверхностный слой со структурой пластинчатого мартенсита с размерами пластин до  $0.3 \mu m$ . Воздействие ИИП углерода с длительностью импульсов  $80 ns$  и плотностью энергии  $1.5 J/cm^2$  приводит к измельчению зерна до  $0.15–0.8 \mu m$  [8]. Модифицированные поверхностные слои обладают повышенной твердостью, износостойкостью и снижают почти в 2 раза скорость поглощения водорода.

Нанесение защитных покрытий позволяет при определенных условиях существенно повысить эксплуатационные свойства и водородостойкость циркониевых компонент. Однако существует ряд трудностей с выбором состава покрытия, связанных с жесткостью требований, предъявляемых к покрытиям на изделиях, работающих в составе ТВС в активных зонах реактора. При выборе материала покрытий необходимо учитывать следующие параметры [1,2]: сечение захвата тепловых нейтронов, проницаемость по отношению к водороду, температуру плавления, твердость, растворимость в цирконии при обычных и рабочих условиях, коррозионную стойкость в водяном теплоносителе и т.д. Для оптимизации состава покрытий разработана и применена модель, включающая в себя несколько уровней матриц параметров выбора и последовательных фильтров, позволяющих отсеивать материалы, не удовлетворяющие данным параметрам, и отбирать наиболее оптимальные варианты состава покрытия, его структурного состояния и технологии

нанесения. Матричный метод позволил существенно сузить круг химических элементов, которые могут быть использованы для разработки и формирования покрытий. В этой связи 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 [13–15]. В частности, покрытия  $ZrO_2$  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.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и механических свойств, а также стойкости к наводороживанию сплава  $Zr1\%Nb$  с покрытиями  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ .

## 1. Методика эксперимента

Для исследования были изготовлены прямоугольные плоские образцы циркониевого сплава  $Zr1\%Nb$  (марка Э110) размерами  $15 \times 15 \times 0.7$  mm. Все поверхностные дефекты были удалены при операциях шлифования и полировки. Шероховатость поверхности до обработки составляла  $0.88 \mu m$ , после —  $0.05 \mu m$ .

Нанесение покрытий  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  производилось вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на автоматизированной ионно-плазменной установке „КВИНТА“ [16–18]. Ее ключевыми узлами для генерации плазмы являются электродуговые испарители (источники металлической плазмы из катодного пятна вакуумной дуги) и источники газоразрядной плазмы на основе несамостоятельного дугового разряда с комбинированным накаливаемым и полым катодом „ПИНК“ [16–18]. Образцы из циркониевого сплава были промыты в ультразвуковой ванне в бензине и спирте, в каждом в течение 10 min. После этого образцы крепились на оснастке в центре рабочей камеры на расстоянии 300 mm от выходной апертуры плазменных источников. Для улучшения однородности покрытий по толщине и элементному составу оснастка вращалась со скоростью 5 r/min. Откачка рабочей камеры проводилась с помощью вакуумной системы, включающей пластинчато-роторный и турбомолекулярный насосы, до давления  $\sim 10^{-3}$  Pa. Непосредственно перед напылением покрытий поверхность образцов очищалась ионами аргона с энергией до 1 keV от оксидных пленок и адсорбированных газов. В результате ионной бомбардировки поверхностный слой подложек активировался для обеспечения прочности сцепления покрытия с подложкой. На этом этапе обработки образцы нагревались до температуры  $\sim 300^\circ C$ . Оксидные покрытия синтезировались испарением катодов из титанового сплава ВТ1-0 или циркониевого сплава Э110 вакуумной дугой в атмосфере ионизированного с помощью плазменного источника с

накаливаемым катодом ПИНК кислорода [16–18]. Были выбраны следующие параметры режимов осаждения для покрытий  $TiO_2$ : давление кислорода  $p_{O_2} = 0.5$  Pa, ток разряда дугового испарителя  $I_d = 150$  A, импульсное напряжение смещения  $U_b = -150$  V ( $\gamma = 70\%$ ), температура образцов  $T = 250^\circ C$ , время осаждения  $t = 40$  min; для  $ZrO_2$  покрытий:  $p_{O_2} = 0.6$  Pa,  $I_{d1} = 100$  A,  $I_{d2} = 100$  A,  $U_b = -250$  V ( $\gamma = 55\%$ ),  $T = 270^\circ C$ ,  $t = 33$  min. Скорость роста покрытий при этом составила 5.5 и  $6 \mu m/h$  для  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  покрытий соответственно.

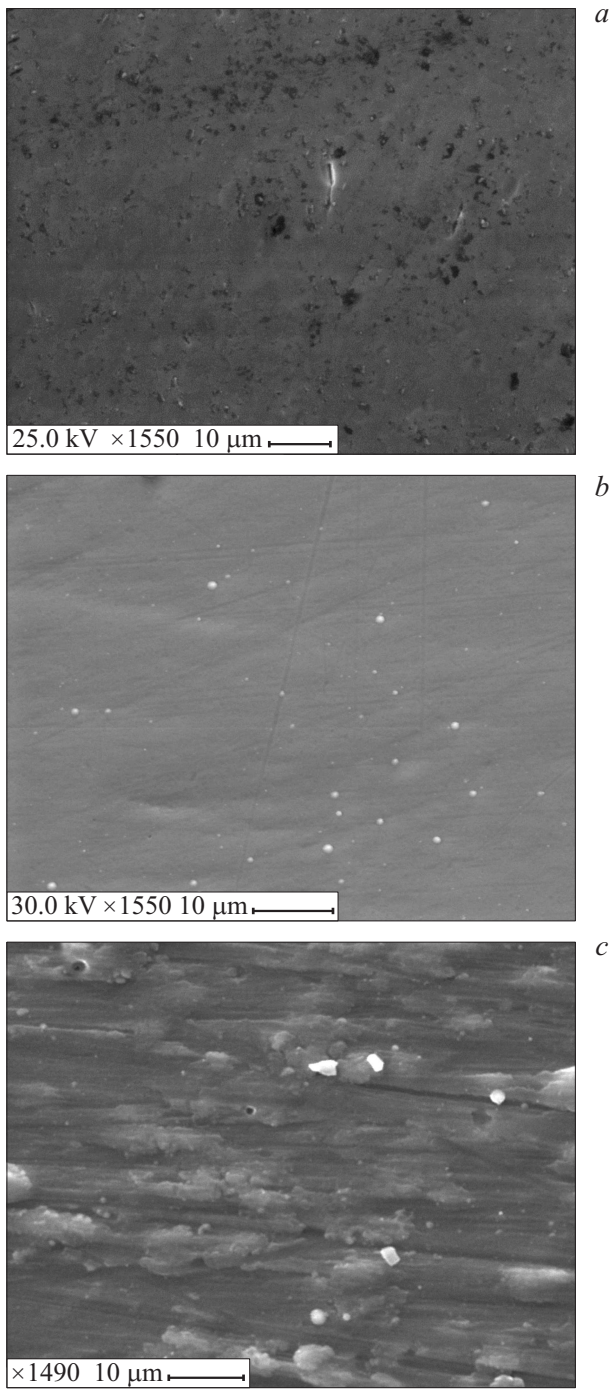
Структурно-фазовый состав (характер и количество фаз, внутренние напряжения, текстура) определялся методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Нанотвердость модифицированного слоя исследовалась с помощью нанотвердомера „Nano Hardness Tester“ фирмы CSEM. Испытания на износостойкость проводились на высокотемпературном трибометре High Temperature Tribometer THT-S-AX0000. Анализ поверхности износа осуществлялся с помощью трехмерного профилометра Micro Measure 3D Station при следующих режимах: радиус окружности — 2 mm, линейная скорость — 2 sm/c, нагрузка — 2 N, число оборотов — 2000. Адгезионная прочность покрытий измерялась на приборе Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000. Насыщение образцов водородом проводилось на установке PCI „Gas Reaction Controller“ при температуре  $400^\circ C$  [19].

## 2. Результаты и их обсуждение

Результаты электронной микроскопии поверхности циркониевого сплава после нанесения покрытий приведены на рис. 1. Как следует из данных растровой электронной микроскопии, после нанесения покрытия  $ZrO_2$  наблюдается сглаживание рельефа поверхности. Покрытие  $TiO_2$  пористое и содержит большое количество макрочастиц, которые являются продуктами эрозии при испарении катода вакуумной дугой. Толщина покрытий составила 3–4  $\mu m$ .

Согласно исследованиям структурно-фазового состояния циркониевого сплава в исходном состоянии, во всем интервале углов отражения проявляются линии  $\alpha$ -фазы Zr с гексагональной решеткой. Параметры решетки составили:  $a = 3.2357$  Å и  $c = 5.1471$  Å. После нанесения покрытия оксида циркония основной фазой (75.24%) является  $ZrO_2$  с параметрами решетки:  $a = 5.059$  Å,  $b = 5.292$  Å,  $c = 5.398$  Å,  $\beta = 98.45$  Å. Рентгеноструктурный анализ образцов с покрытием из оксида титана показал наличие в поверхностном слое ( $\sim 3 \mu m$ ) фаз  $TiO_2$  — 79% и Zr — 21%.

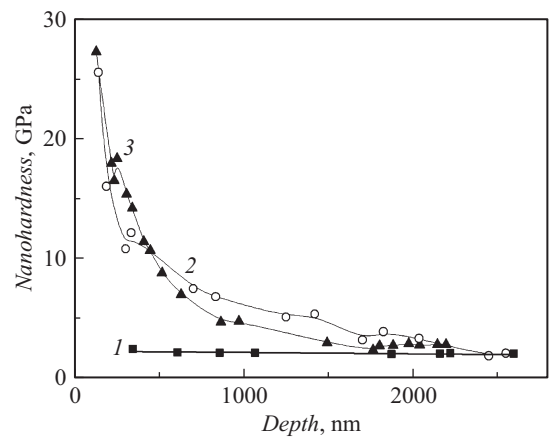
Механические свойства покрытий определяют термомеханическое поведение элементов конструкции активной зоны и корпуса реактора, т.е. определяют конструктивную прочность и в значительной степени работоспособность материалов, долговечность и надежность элементов конструкции [20]. Все покрытия исследованы



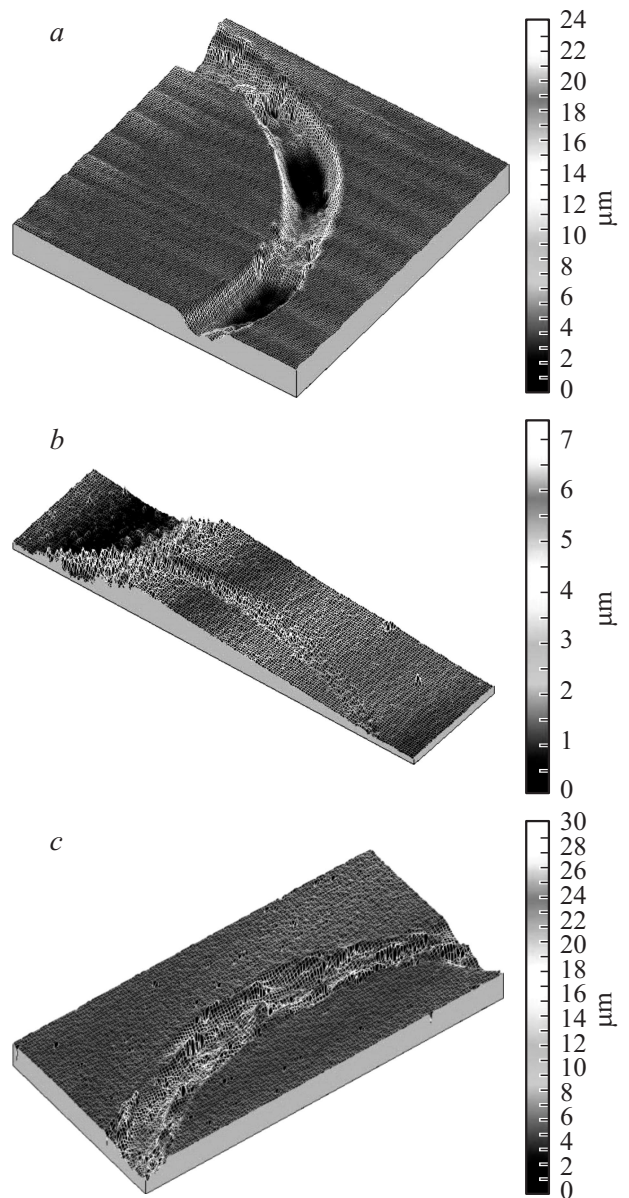
**Рис. 1.** Структура поверхности сплава Э110: *a* — исходный сплав, *b* — после нанесения  $ZrO_2$ , *c* — после нанесения  $TiO_2$ .

на такие механические свойства, как износостойкость, нанотвердость и адгезионная прочность.

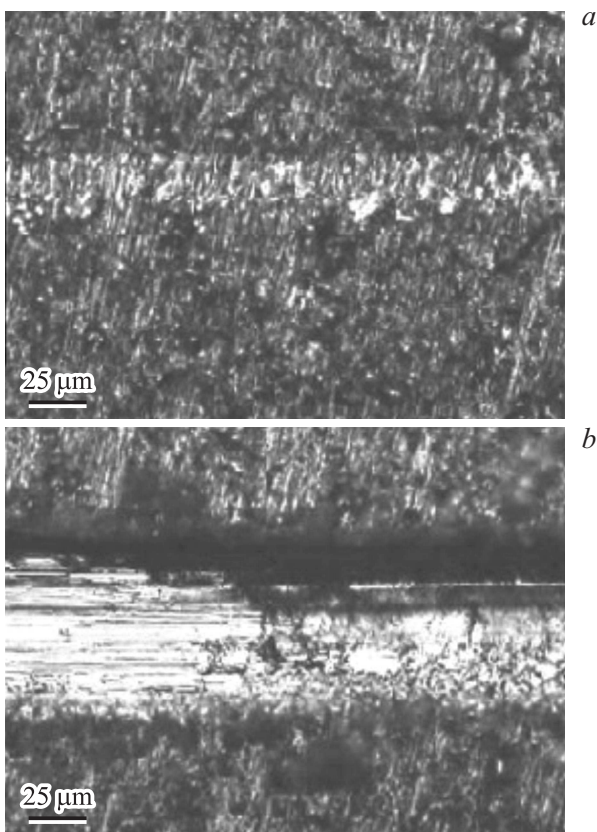
Результаты исследования нанотвердости исходного циркониевого сплава до и после нанесения покрытий приведены на рис. 2. Нанотвердость определялась при нагрузках от 5 до 300 мН. Установлено, что твердость полученных оксидных покрытий значительно повышает твердость исходного циркониевого сплава (рис. 2).



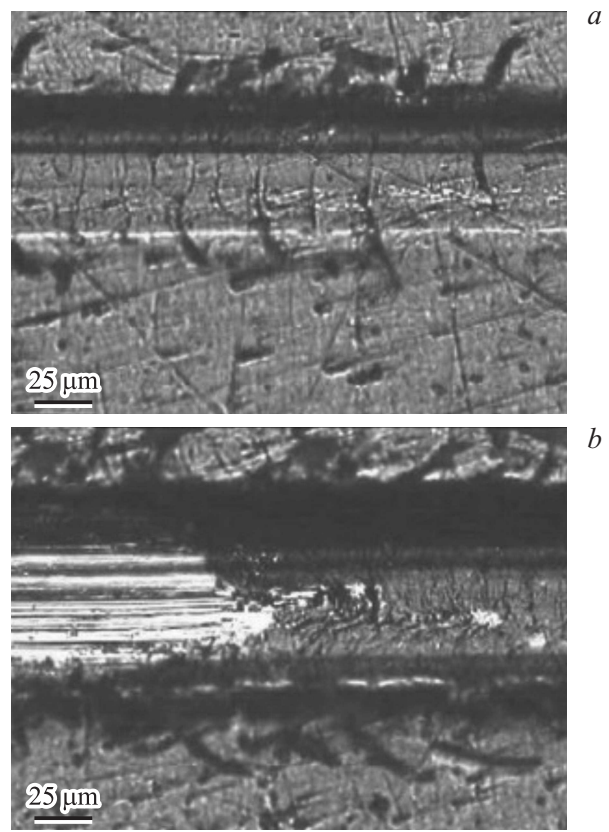
**Рис. 2.** Влияние обработки поверхности на нанотвердость циркониевого сплава: *1*) — исходное состояние, *2*) — с покрытием  $TiO_2$ , *3*) — с покрытием  $ZrO_2$ .



**Рис. 3.** 3D-профили износа сплава Э110: *a*) — исходного образца, *b*) — с покрытием  $ZrO_2$ , *c*) — с покрытием  $TiO_2$ .



**Рис. 4.** Фотографии царапин циркониевого сплава с покрытием  $TiO_2$  после адгезионных испытаний: *a*) — при критической нагрузке  $F_1$ , *b*) — при критической нагрузке  $F_2$ .



**Рис. 5.** Фотографии царапин циркониевого сплава с покрытием  $ZrO_2$  после адгезионных испытаний: *a*) — при критической нагрузке  $F_1$ , *b*) — при критической нагрузке  $F_2$ .

На рис. 3 показаны 3D-профили трека исходного образца и с нанесенным покрытием  $ZrO_2$ . Величина износостойкости определяется поперечной площадью трека износа.

Для исходных образцов сплава  $Zr1\%Nb$  площадь поверхности износа составляет  $8090 \mu m^2$ , а для образцов с покрытием  $ZrO_2$  —  $206 \mu m^2$ ,  $TiO_2$  —  $3035 \mu m^2$ . Таким образом, нанесение покрытия  $ZrO_2$  позволяет существенно повысить прочностные характеристики циркониевого сплава. В литературе отмечается благоприятное действие кислорода на механические свойства сплавов системы цирконий-ниобий [2]. В частности, известно [2,14], что кислород, растворяясь в цирконии, повышает его прочность.

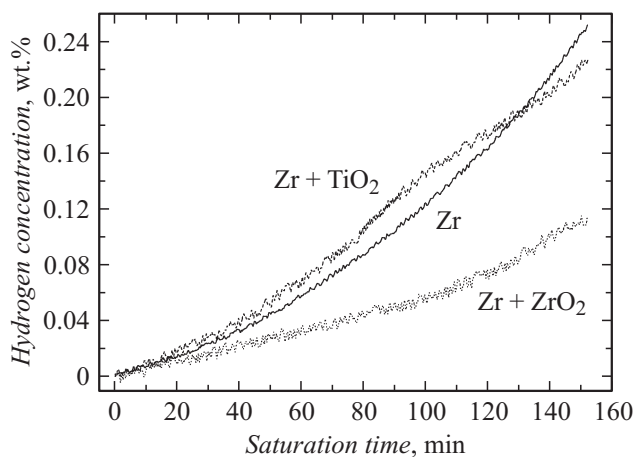
Результаты исследования адгезионных свойств  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  покрытий представлены на рис. 4, 5 и в таблице.

Результаты адгезионных и триботехнических характеристик покрытий

Образец	Коэффициент трения	Критическая нагрузка $F_1$ , N	Критическая нагрузка $F_2$ , N
Zr + $TiO_2$	0.74	1.45	5.62
Zr + $ZrO_2$	0.45	3.21	6.27

Величина  $F_1$  в таблице показывает максимальную нагрузку, при которой покрытие начинает отслаиваться. При критической нагрузке  $F_2$  покрытие отрывается от подложки. Как следует из результатов адгезионных испытаний образцов, покрытие  $TiO_2$  начинает отслаиваться при нагрузке 1.45 N, в случае покрытия  $ZrO_2$  необходимо приложить нагрузку 3.21 N.

Исследование влияния покрытий на поглощение водорода циркониевым сплавом проводилось на установке „Gas Reaction Controller“. Результаты исследований приведены на рис. 6. Как показали исследования, в процессе насыщения из газовой среды при температуре  $400^\circ C$ , скорость сорбции водорода исходными образцами составила  $17 \cdot 10^{-4} \text{ mass.}\%/min$ . При этом скорость сорбции водорода образцами с покрытием  $ZrO_2$  составляет  $7 \cdot 10^{-4} \text{ mass.}\%/min$ , что в  $\sim 2.4$  раза ниже скорости сорбции исходного сплава. Отмечается [2,6–10,20–22], что при взаимодействии водорода с металлом очень важную роль играет состояние поверхности металла. Все гидридообразующие металлы (в том числе титан и цирконий), за исключением палладия, имеют большее сродство к кислороду, чем к водороду, и обычно покрыты оксидной пленкой. Такие пленки часто являются защитными покрытиями от проникновения газа-реагента при низких и средних температурах (до  $500^\circ C$ ) [2,20]. Что касается скорости сорбции водорода образцами с



**Рис. 6.** Изотермы взаимодействия сплава Zr1%Nb с водородом при температуре 400°C.

покрытием TiO<sub>2</sub>, то она оказалась на уровне исходного сплава и составляет  $20 \cdot 10^{-4}$  mass.%/min. Данное обстоятельство обусловлено, по-видимому, неоднородностью и пористостью покрытия. Известно, что одним из основных факторов, определяющих стойкость защитного покрытия в водородсодержащей среде, является дефектность его структуры.

## Заключение

В рамках настоящей работы проведены комплексные исследования структуры, механических свойств, водородной стойкости сплава Zr1%Nb с покрытиями ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>. Экспериментально было установлено, что высокой твердостью и износостойкостью, а также лучшей адгезией к циркониевой подложке обладает покрытие ZrO<sub>2</sub>.

По результатам испытаний на водородную стойкость при температуре 400°C было обнаружено, что покрытие ZrO<sub>2</sub>, нанесенное вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом, снижает скорость сорбции водорода сплавом Zr1%Nb в  $\sim 2.4$  раза, в то время, как покрытие TiO<sub>2</sub> практически не влияет на поглощение водорода циркониевым сплавом.

## Список литературы

- [1] Иванова С.В., Шиков А.К., Бочаров О.В. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. № 8. С. 40–45.
- [2] Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоиздат, 1981. 232 с.
- [3] Власов Н.М., Федик И.И. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. № 8. С. 48–51.
- [4] Steinbruck M. // J. Nucl. Mater. 2004. Vol. 334. P. 58–64.
- [5] Murakami T., Mano H., Kaneda K., Hata M., Sasaki S., Sugimura J. // Environment Wear. 2010. Vol. 268. P. 721–729.

- [6] Чернов И.П., Иванова С.В., Кренинг Х.В., Коваль Н.Н., Ларионов В.В., Лидер А.М., Пушилина Н.С., Степанова Е.Н., Степанова О.М., Черданцев Ю.П. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 81–87.
- [7] Березнеева Е.В., 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.
- [8] Chernova E.V., Pushilina N.S., Berezneev D.V., Chernov I.P., Lider A.M. // J. of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies. 2012. Vol. 6. N 1. P. 179–185.
- [9] Chernov I.P., Pushilina N.S., Chernova E.V., Lider A.M., Ivanova S.V. // Tech. Phys. 2013. Vol. 58. N 9. P. 1280–1283.
- [10] Pushilina N.S., Stepanova E.N., Chernova E.V., Lider A.M., Chernov I.P., Ivanova S.V. // Appl. Mechan. Mater. 2013. Vol. 302. P. 66–71.
- [11] Ворогушин М.Ф., Глухих В.А., Манукян Г.Ш., Карпов Д.А., Свинын М.П., Энгелько В.И., Яценко Б.П. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2002. № 3 (81). С. 101–109.
- [12] Rotshtein V., Ivanov Yu., Markov A. Chapter 6 in Book: Materials surface processing by directed energy techniques. P. 205–240 / Ed. by Y. Pauleau. Paris: Elsevier, 2006. 763 p.
- [13] Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E., Wang P., Wood P. // Surf. Coat. Technol. 2010. N 204. P. 2142–2151.
- [14] Linlin Wang, Xin Hu, Nie X. // Surf. Coat. Technol. 2013. Vol. 221. P. 150–157.
- [15] Firouzdor V., Brechtel J., Hauch B., Sridharan K., Todd R. // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 282. P. 798–808.
- [16] Shugurov V.V., Kalushevich A.A., Koval N.N., Denisov V.V., Yakovlev V.V. // Изв. вузов. Физика. 2012. № 12/3. С. 118–122.
- [17] Винтизенко Л.Г., Григорьев С.В., Коваль Н.Н., Толкачев В.С., Лопатин И.В., Щанин П.М. // Изв. вузов. Физика. 2001. № 9. С. 28–35.
- [18] Ivanov Yu.F., Koval N.N., Krysin O.V., Baumbach T., Doyle S., Slobodsky T., Timchenko N.A., Galimov R.M., Shmakov A.N. // Surf. Coat. Technol. 2012. Vol. 207. P. 430–434.
- [19] Kudiyarov V.N., Gulidova L.V., Pushilina N.S., Lider A.M. // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 740. P. 690–693.
- [20] Кошелев Ф.П., Бойко В.И., Шаманин И.В., Колтаков Г.Н., Селиваникова О.В. Физический расчет реактора на тепловых нейтронах. Учебное пособие. Томск: ТПУ, 2009. С. 504.
- [21] Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. М.: Металлургия, 1966. 266 с.
- [22] Чернов И.П., Березнеева Е.В., Белоглазова П.А., Иванова С.В., Киреева И.В., Лидер А.М., Ремнев Г.Е., Пушилина Н.С., Черданцев Ю.П. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 4. С. 68–73.