

## ФИЗИКА

УДК 621.039+539.21

Член-корреспондент Ф. Ф. КОМАРОВ<sup>1</sup>, С. В. КОНСТАНТИНОВ<sup>1</sup>,  
В. Е. СТРЕЛЬНИЦКИЙ<sup>2</sup>

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
ПОКРЫТИЙ TiN, TiAlN, TiAlYN<sup>1</sup>Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, Минск<sup>2</sup>Харьковский физико-технический институт, Украина

Поступило 17.11.2014

**Введение.** Технический прогресс человечества и техногенное развитие общества вызывают непрерывное увеличение энергопотребления. Эффективным энергоисточником являются атомные электростанции (АЭС). Однако непрерывная работа АЭС связана с определенной технологической опасностью, и вопрос обеспечения ее надежной работы является актуальной проблемой. Важную роль в обеспечении безопасности АЭС играют конструкционные материалы ядерного реактора и рабочих устройств станции. Особенно актуален вопрос обеспечения стабильности структуры тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) на весь период их эксплуатации. Оболочки ТВЭЛов подвергаются ряду экстремальных воздействий в ядерном реакторе, включая высокотемпературное воздействие от ядерного топлива (400–500 °С), от теплоносителя (300–350 °С), коррозионное воздействие от продуктов распада ядерного топлива и от теплоносителя (как правило, вода или эвтектика Na–K), но самым губительным воздействием для материала является облучение нейтронами, осколками деления ядер урана,  $\gamma$ -излучением. Облучение нейтронами вызывает трансмутационные реакции в материале с образованием атомов инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe). Накопление атомов инертных газов ведет к набуханию материала, повышенной ползучести, охрупчиванию, а также блистерингу и флекингу [1]. Традиционно применяемыми материалами в данной области являются аустенитные нержавеющие стали и циркалои. Однако возможности этих материалов уже находятся на пределе и дальнейшее развитие ядерной энергетики требует разработки новых радиационностойких материалов для оболочек ТВЭЛов [2].

В ряде работ по этой тематике было показано, что перспективными материалами для ядерных реакторов являются керамики, в частности, нитридные керамики на основе переходных металлов IV, V групп таблицы Д. И. Менделеева [3–5]. Нитриды данных металлов представляют собой фазы внедрения, состоящие из двух ГЦК подрешеток. Атомы металла занимают места в узлах решетки, а атомы азота занимают октаэдрические поры. Это позволяет структуре эффективно сопротивляться накоплению инертного газа в порах решетки, с последующим образованием пузырей газа. Также важным путем повышения радиационной стойкости материалов является создание большого числа стоков для точечных дефектов структуры, индуцируемых облучением. Такими стоками могут быть дислокации либо границы зерен материала. Наноструктурированный материал, обладающий большой интегральной протяженностью границ зерен, будет обладать повышенной стойкостью к облучению [6].

**Материалы и методы исследования.** Исследования проводились на образцах покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, нанесенных методом сепарируемого вакуумно-дугового распыления на подложки из нержавеющей стали 12X18H10T. Толщина покрытий – 5–7 мкм. Для изучения стойкости материала к радиационному облучению была разработана уникальная методика. Покрытия облучались на ускорителе легких ионов AN 2500 фирмы High Voltage Engineering Europe B. V.

ионами гелия с энергией 500 кэВ, флюенсами от  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> до  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Далее проводился отжиг облученных покрытий в атмосфере аргона при температуре 500 °С в течение 15 мин с целью смоделировать длительную эксплуатацию в ядерном реакторе. Такие условия создают количество смещений на атом в материале, значительно превышающее то, которое накапливается в материалах ядерного реактора за 40 лет эксплуатации. Данная методика отлично зарекомендовала себя в ходе предыдущих исследований по данной тематике [7].

С целью исследования элементного состава был применен метод обратного резерфордовского рассеяния ионов гелия (ROP), энергия ионов 1,3 МэВ, разрешение детектора 15 кэВ. Для анализа структуры покрытий до и после облучения был применен метод рентгеноструктурного фазового анализа с использованием прибора ДРОН-3. Исследования механических свойств покрытий и влияния на них облучения проводились методом измерения микротвердости на приборе DuraScan 20. Для анализа морфологии и характера влияния облучения на структуру покрытий была использована оптическая микроскопия.

**Результаты и их обсуждения.** На рис. 1 представлены спектры ROP ионов гелия от исследуемых покрытий. В таблице указаны концентрации элементов в покрытиях.

Установлено, что концентрации титана, алюминия, иттрия и азота равномерны по толщине покрытий. Наличие кислорода в покрытиях не установлено, что свидетельствует о высоком качестве полученных структур и об отсутствии крайне вредных для эксплуатационных свойств наноструктурированных тонкопленочных покрытий оксидов. По результатам ROP можно предположить, что титан и алюминий находятся в фазе нитрида и не образуют выделенных фаз. Иттрий также находится в фазе нитрида и не образует отдельной фазы. Концентрация Y равна 0,3 ат. %, равномерна по всей толщине покрытия, что обеспечивает однородность свойств и заметное повышение твердости. По отношению концентраций металла к азоту можно утверждать, что формируется стехиометрический нитрид  $Ti_{50-55}N_{45-50}$  с гранцентрированной кубической решеткой типа NaCl, в котором около 90 % октаэдрических пор занято атомами азота.

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы от покрытий TiN (а), TiAlN (б), TiAlYN (в). Обнаружены пики от  $\gamma$ -железа, что свидетельствует о проникновении рентгеновских лучей до подложки нержавеющей стали 12X18H10T, что естественно при толщине покрытий 5–7 мкм.

Обнаружены также пики нитрида титана в случае покрытия TiN (рис. 2, а). Установлено, что покрытие имеет сильную текстурированность типа (110). В случае покрытий TiAlN и TiAlYN обнаружены пики, соответствующие нитриду титана, однако смещенные в область больших углов в случае покрытия TiAlN (рис. 2, б) и менее смещенные в область больших углов в случае покрытия TiAlYN (рис. 2, в). Других фаз в покрытиях не обнаружено. Следовательно, алюминий и иттрий находятся в фазе твердого раствора. Данный факт подтверждается рассчитанными значениями параметров кристаллической решетки покрытий: 4,271 Å для TiN, 4,226 Å для TiAlN, 4,231 Å для TiAlYN. Добавка атомов Al, имеющих атомный радиус, меньший чем для атомов

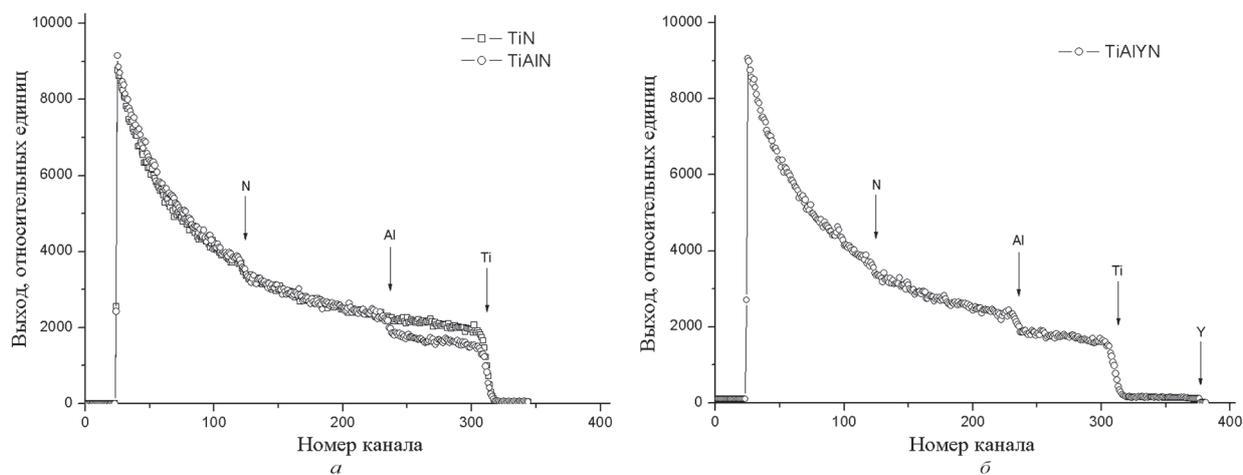


Рис. 1. Спектры ROP ионов гелия от покрытий TiN, TiAlN (а); TiAlYN (б)

Ti ( $r_{aTi} = 1,47 \text{ \AA}$ ,  $r_{aAl} = 1,43 \text{ \AA}$  [8]), вызывает уменьшение периода кристаллической решетки. Добавка иттрия, имеющего значительно больший атомный радиус ( $r_{aY} = 1,78 \text{ \AA}$  [8]), вызывает увеличение параметра решетки, и, как следствие, упрочнение покрытия. При добавлении Al или Al и Y формируются комплексные нитриды (Ti, Al)N и (Ti, Al, Y)N с параметром кристаллической решетки, меньшим TiN. По формуле Селякова–Шеррера [9] был рассчитан средний размер кристаллитов покрытий. Он составил величину 45–50 нм для TiN, 9,5–12,5 нм для TiAlN и 9–10 нм для TiAlYN. Добавки Al и Y способствуют измельчению кристаллитов покрытия TiN, что сказывается на механических свойствах повышением его твердости, пределов прочности и текучести, а также вязкости разрушения [10–12].

Концентрации элементов в покрытиях (ат. %)

Элемент	Покрытие, ат. %			
	Ti	Al	Y	N
TiN	58			42
TiAlN	29	26		45
TiAlYN	31	24	0,3	44,7

Как видно из рентгеновских дифрактограмм, после облучения ионами гелия не происходит заметных изменений в кристаллической структуре покрытий, кроме эффекта измельчения зерна: 30–35 нм для TiN, 10,5–11,5 нм для TiAlN, 6,5–8,5 нм для TiAlYN. Во всех случаях покрытия сохраняют ГЦК решетку, параметр ее изменяется на уровне ошибки измерения, аморфная фаза отсутствует.

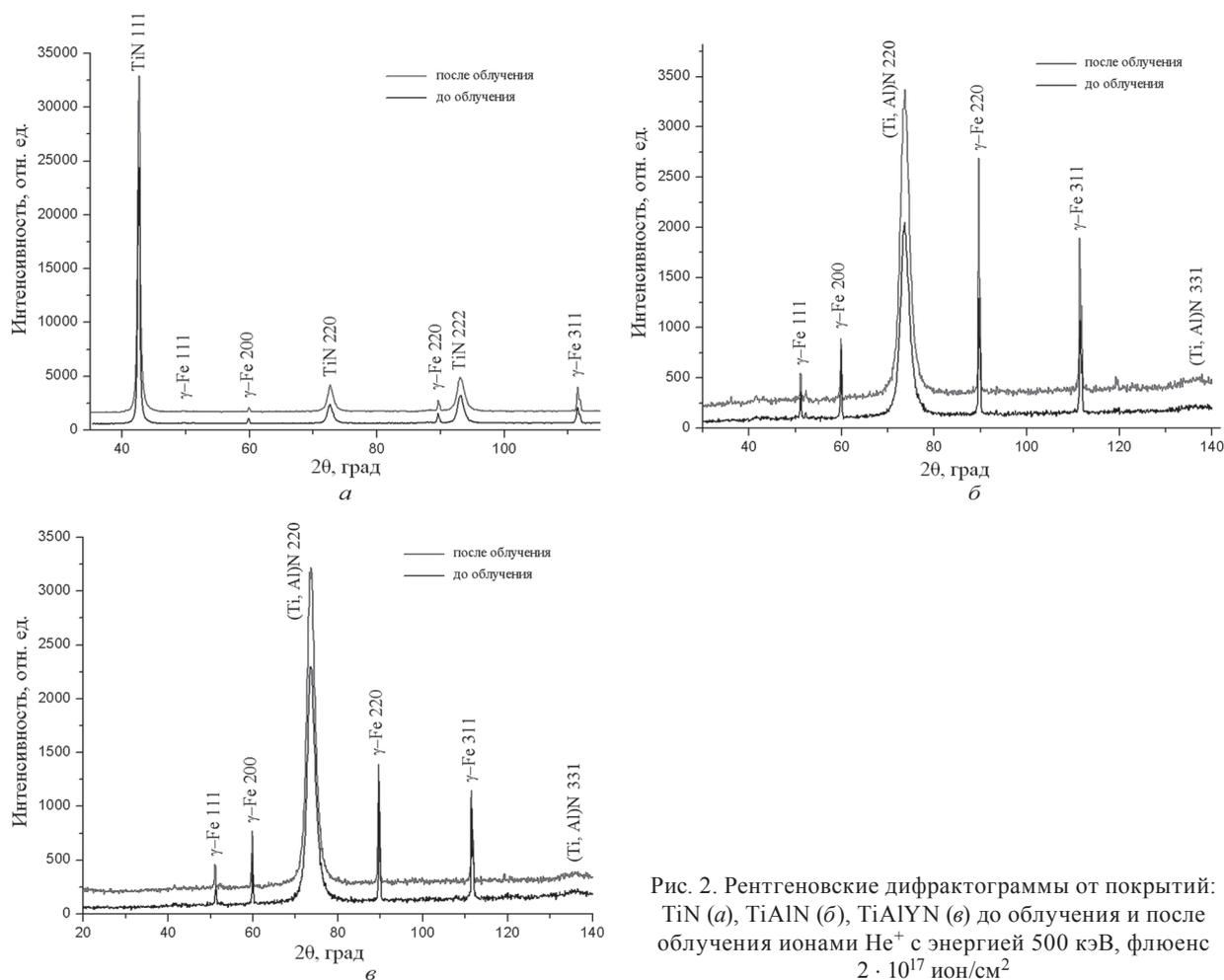


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от покрытий: TiN (а), TiAlN (б), TiAlYN (в) до облучения и после облучения ионами He<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ, флюенс  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>

На рис. 3 приведена зависимость величины микротвердости от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ для изучаемых покрытий.

Как видно из графиков, влияние облучения нелинейно сказывается на микротвердости покрытий. Но тенденция такова, что облучение вызывает упрочнение материала до некоторого критического флюенса. Далее, при увеличении флюенса, микротвердость снижается.

Добавка Al повышает твердость покрытия по сравнению с TiN на 30–60 %, как это видно из графика и показано в предыдущих работах по этой тематике [10; 11]. По результатам рентгеноструктурного фазового анализа не было обнаружено иных фаз кроме (Ti, Al)N, следовательно Y находится в твердом растворе. Добавка Y в составе покрытия сильно искажает элементарную ячейку при замещении иттрием атомов титана либо при внедрении иттрия в ячейку, так как атомный радиус иттрия отличается от этой величины для титана более чем на 24,4 % (1,43 Å и 1,78 Å соответственно [8]). Также «микролегирование» иттрием приводит к уменьшению размера кристаллитов покрытия на 10–25 %. Все эти факторы приводят к упрочнению покрытия TiAlYN по сравнению с TiAlN на 10–20 % и на 40–90 % по сравнению с TiN. Установленные закономерности подтверждаются литературными данными, где также было установлено увеличение твердости покрытий при добавке иттрия и других редкоземельных элементов [12].

Как видно на рис. 3, при всех исследованных флюенсах облучения покрытие TiAlN сохраняет большую твердость по сравнению с покрытием TiN. Твердость покрытия TiAlYN повышается примерно на 25 % в области флюенсов облучения от  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> до  $1,5 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Далее происходит спад твердости на 10–15 % и затем рост ее до флюенса  $3 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Критическим флюенсом, при котором наблюдается максимум твердости для TiN является  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, для TiAlN –  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, для TiAlYN –  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. К наибольшему упрочнению под воздействием облучения способно покрытие TiAlYN, на котором наблюдается повышение твердости на 20–25 % по сравнению с исходной. К меньшему упрочнению способно покрытие TiN, с увеличением твердости на 15–17 %. Наименее восприимчиво к радиационному облучению покрытие TiAlN, на котором наблюдается увеличение твердости не более чем на 9 % и спад твердости на 10–15 % по сравнению с первоначальной при наибольшем флюенсе облучения. Наибольшее разупрочнение под воздействием облучения наблюдалось на покрытии TiN – падение величины твердости на 20–23 %. Все эти факты свидетельствуют о наибольшей стойкости покрытия TiAlN к действию облучения, о сопоставимой стойкости покрытия TiAlYN к облучению и способности его к существенному упрочнению при облучении.

Причина такого нелинейного и весьма необычного поведения твердости покрытия TiAlYN под воздействием облучения ионами гелия кроется в изменениях в кристаллической структуре материала. 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. Можно также предположить, что атомы гелия накапливаются в порах решетки, которые создаются деформированием при внедрении атомов иттрия, и, таким образом, происходит уплотнение кристаллической структуры материала с эффектом повышения твердости. Да-

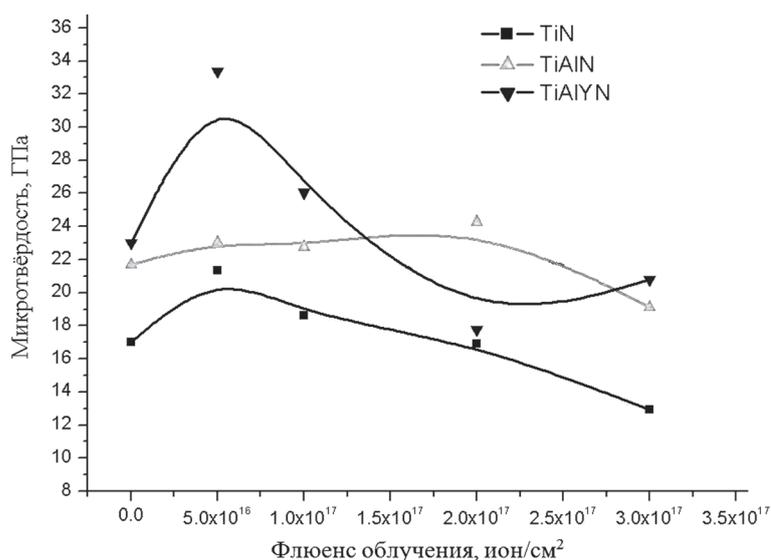


Рис. 3. График зависимости микротвердости покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ

лее при повышении флюенса облучения уже не находится вакантных пор для внедрения атомов гелия, в результате чего происходит накопление пузырей газа наноразмерного масштаба в межкристаллитных областях, что проявляется в уменьшении твердости. О возможности протекания подобных процессов при облучении сообщалось в литературе [13], где был установлен методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения факт накопления инертного газа в пузырьках размером до 5 нм.

На рис. 4 представлены фотографии микроструктуры покрытий после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ, полученные с помощью оптического микроскопа.

На фотографиях видны трещины скола части покрытий после облучения. Пороговой дозой частичного разрушения для покрытий TiN и TiAlYN является  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>, для покрытия TiAlN –  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Однако установлено, что в области частичного разрушения покрытия твердость равна примерно половине твердости исходного покрытия (13–17 ГПа) и значительно превосходит твердость мягкой подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Следовательно, покрытие разрушается не до подложки, а до глубины залегания максимума радиационно-индуцированных дефектов. Для нитрида титана эта глубина при данных условиях облучения составила величину 1–1,2 мкм [14]. Наиболее интенсивное отшелушивание происходит на покрытии TiN. Однако образования блистеров не наблюдалось ни на одном из покрытий ни при какой дозе облучения. В случае массивных материалов происходит накопление инертного газа в пузырьки с последующим их ростом (блистеринг) и растрескиванием или отшелушиванием областей материала (флекинг) [1; 6; 7; 15].

Механизм влияния радиационного облучения на тонкопленочные покрытия существенно отличается от механизма влияния облучения на массивные материалы. При облучении в них неизбежно также происходит накопление точечных дефектов кристаллического строения (вакансий, дивакансий, пар Френкеля, смещенных из узлов атомов, включений инородных атомов и др.), многовакансионных комплексов, атомов инертных газов как продуктов трансмутационных реакций и как бомбардирующих ионов [16]. Но это накопление в начальной стадии происходит на атомном и наноуровнях. А дальнейшей коалесценции этих дефектов и включений в макроблистеры препятствуют сжимающие напряжения пленки покрытия. Происходит лишь нано- и субмикрокоалесценция дефектов, которые не наблюдаются при использованном методе исследования структуры покрытия, в то время как при меньших флюенсах облучения блистеры

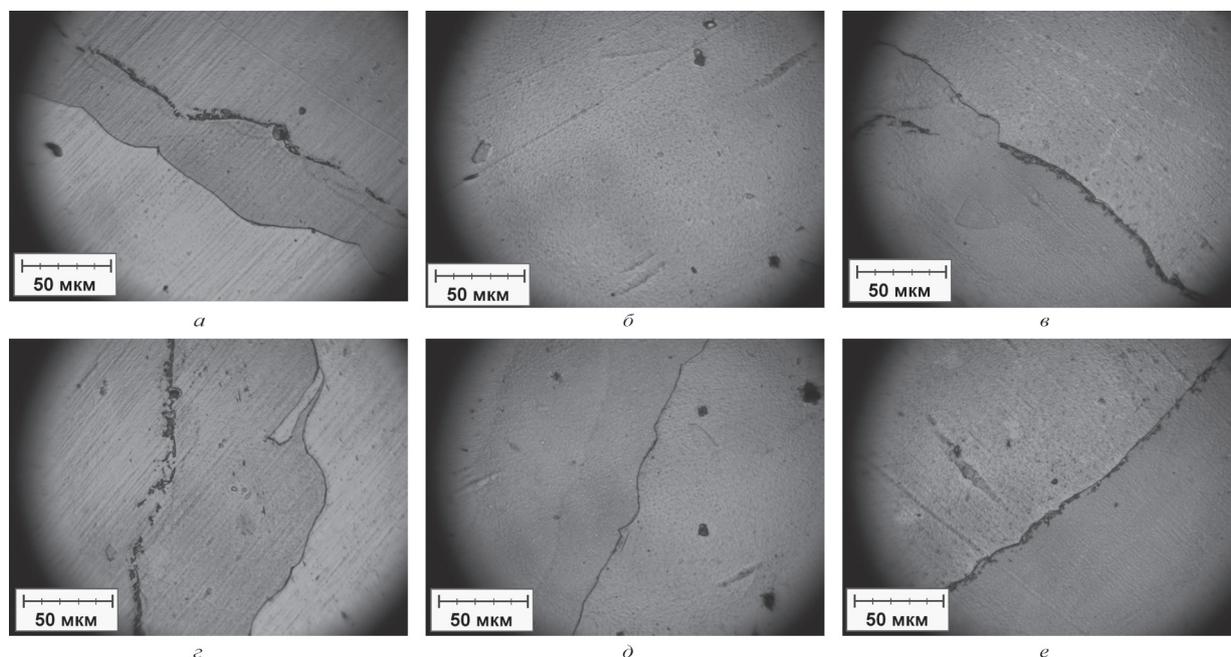


Рис. 4. Фотографии микроструктуры покрытий TiN (а, г), TiAlN (б, д), TiAlYN (в, е) после облучения ионами гелия с флюенсами  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (а, б, в),  $3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (г, д, е)

наблюдались даже в оптическом микроскопе при облучении массивных образцов сталей марок Ст3, 12Х18Н9Т и сплава Д16 [7].

**Заключение.** На основании проведенных исследований установлено, что облучение наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN ионами He<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов  $5 \cdot 10^{16} \dots 3 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> не приводит к существенным структурным изменениям и не вызывает катастрофического разрушения (блистеринг, радиационное распухание). Радиационное облучение вызывает нелинейные изменения величины твердости покрытий. Так, до флюенсов  $5 \cdot 10^{16} \dots 2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается упрочнение на 15–20 %, при дальнейшем увеличении флюенса наблюдается спад твердости на 5–10 %. Установлено отсутствие блистеринга покрытий при всех исследованных флюенсах облучения. Данный факт может быть обусловлен эффективными механизмами рекомбинации точечных радиационно-индуцированных дефектов в наноструктурных покрытиях, в первую очередь на границах кристаллитов. Данные покрытия TiN, TiAlN, TiAlYN являются перспективными в качестве радиационно-стойких на оболочках ТВЭЛов ядерных реакторов.

## Литература

1. Солнцев Ю. П., Пряхин Е. И., Пирайнен В. Ю. Специальные материалы в машиностроении СПб.: ХИМИЗДАТ, 2004. – 640 с.
2. Yang Y., Dickerson C. A., Allen T. R. // J. of Nuclear Materials. 2009. Vol. 392. P. 200–205.
3. Kim I., Jiao L., Khatkhatay F. et al. // J. of Nuclear Materials. 2013. Vol. 441. P. 47–53.
4. Janse van Vuuren A., Skuratov V. A., Uglov V. V. et al. // J. of Nuclear Materials. 2013. Vol. 442. P. 507–511.
5. Popovic M., Stojanovic M., Perusko D. et al. // Nucl. Inst. Meth. B. 2008. Vol. 266. P. 2507–2510.
6. Андриевский Р. А. // Нанообзоры. 2011. Т. 6, № 5–6. С. 34–42.
7. Комаров Ф. Ф., Комаров А. Ф., Пилько Вл. В., Пилько В. В. // Инженерно-физический журн. 2013. Т. 86, № 6. С. 1393–1396.
8. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения: справ. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
9. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
10. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Pogrebnjak A. D. et al. // Acta Physica Polonica A. 2014. Vol. 20. P. 109–113.
11. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Pilko V. V. // J. of Friction and Wear. 2014. Vol. 35, N 3. P. 215–223.
12. Nanostructured Coating / eds. A. Gavaleiro, J. T. de Hosson. Berlin: Springer-Verlag, 2006. – 648 p.
13. Hong M., Ren F., Zhang H. et al. // Applied Physics Letters. 2012. Vol. 101. P. 153117–153117-5.
14. Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М.: Энергоатомиздат, 1985. – 214 с.
15. Неклюдов И. М., Воеводин В. Н. // Материалы 10-й Международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». Минск, 2013. С. 127–130.
16. Комаров Ф. Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. – 216 с.

F. F. KOMAROV, S. V. KONSTANTINOV, V. E. STREL'NITSKIY

mymail3000@tut.by; komarovF@bsu.by

## RADIATION RESISTANCE OF NANOSTRUCTURED TIN, TIALN, TIALYN COATINGS

### Summary

The radiation resistance of the nanostructured TiN, TiAlN, TiAlYN coatings irradiated with He<sup>+</sup> ions with an energy of 500 keV over the range of fluences from  $5 \cdot 10^{16}$  ions/sm<sup>2</sup> up to  $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> was studied. Changes of phase composition, structure, lattice parameters, morphology, and mechanical properties of coatings under helium ion irradiation were investigated. Any blistering was not detected and a nonlinear influence of irradiation fluence on the properties of thin film coatings was revealed. It is found that the nanostructured TiN, TiAlN, TiAlYN coatings are radiation-resistant and are not susceptible to the degradation under high-fluence ion irradiation.