

С. В. Константинов¹, член-корреспондент Ф. Ф. Комаров¹, В. Е. Стрельницкий²

¹Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь

²Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ TiCrN

Аннотация. Методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения сформированы наноструктурированные покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ различных составов $0,58 \leq x \leq 0,8$ на подложках из нержавеющей стали 12Х17 и монокристаллического кремния. Изучен элементный состав методом спектроскопии резерфордского обратного рассеяния ионов гелия, структурно-фазовое состояние и морфология методами рентгеновской дифракции, оптической и сканирующей электронной микроскопии, проведены трибомеханические испытания исходных покрытий. Проведено исследование радиационной стойкости наноструктурированных покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ $0,58 \leq x \leq 0,8$ при облучении ионами He^+ с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов $5 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17}$ ион/см². Установлено, что покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ $0,58 \leq x \leq 0,8$ выдерживают облучение без существенных изменений структуры до флюенса $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², при котором начинается частичный флэкинг (отшелушивание) покрытий до глубины среднего проективного пробега ионов гелия. Обнаружено уменьшение среднего размера кристаллитов покрытий и уменьшение периода кристаллической решетки покрытий после облучения. Установлено уменьшение микротвердости покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ всех составов после облучения.

Ключевые слова: наноструктурированные покрытия TiCrN, структурно-фазовое состояние, трибомеханические свойства, наноиндентирование, радиационная стойкость

Для цитирования. Константинов, С. В. Радиационная стойкость наноструктурированных покрытий TiCrN / С. В. Константинов, Ф. Ф. Комаров, В. Е. Стрельницкий // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 4. – С. 412–421. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-4-412-421>

Stanislav V. Konstantinov¹, Corresponding Member Fadey F. Komarov¹, Vladimir E. Strel'nitskij²

¹A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

²National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, Kharkov, Ukraine

RADIATION TOLERANCE OF NANOSTRUCTURED TiCrN COATINGS

Abstract. Nanostructured $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings of various compositions $0.58 \leq x \leq 0.8$ on the substrates made of AISI 304 stainless steel and monocrystalline silicon were formed by the method of separable vacuum-arc deposition. The elemental composition was studied by Rutherford backscattering spectrometry of helium ions. The structural-phase state and the morphology were examined by X-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy, tribomechanical tests of the initial coatings were also carried out. The radiation tolerance of the nanostructured $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings within $0.58 \leq x \leq 0.8$ under He^+ ion irradiation with an energy of 500 keV in the fluence range of $5 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17}$ ions/cm² was studied for the first time. It was found that the $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings within $0.58 \leq x \leq 0.8$ withstand irradiation without significant changes in the structure up to a fluence of $2 \cdot 10^{17}$ ions/cm², when a partial coating flaking (exfoliation) up to a depth of the projected range of helium ions takes place. A decrease in the average size of crystallites of coatings and the crystal lattice period reduction after radiation exposure were detected. The decrease in the microhardness of the $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings of all compositions after irradiation was found.

Keywords: nanostructured TiCrN coatings, structural-phase state, tribomechanical properties, nanoindentation, radiation tolerance

For citation. Konstantinov S. V., Komarov F. F., Strel'nitskij V. E. Radiation tolerance of nanostructured TiCrN coatings. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 4, pp. 412–421 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-4-412-421>

Введение. Усовершенствование атомных реакторов и интенсификация их работы вызывает необходимость разработки и создания новых радиационно стойких материалов. В литературе отмечалось, что повышенной стойкостью могут обладать нитридные керамики, в частности ни-

триды переходных металлов [1]. Эффективным путем повышения радиационной стойкости материалов является создание большого числа стоков для точечных дефектов структуры, индуцируемых облучением. Такими стоками могут являться дислокации либо границы зерен материала. Наноструктурированный материал, обладающий большой интегральной протяженностью границ зерен, будет обладать повышенной стойкостью к облучению [2–4]. В связи с этим актуальной является разработка наноструктурированных радиационно стойких нитридных покрытий.

Нитридные керамические покрытия на основе переходных металлов нашли широкое применение в различных областях современной техники [5]. Покрытие нитрида титана обладает высокой твердостью 18–20 ГПа и износостойкостью, однако подвержено интенсивному окислению с образованием хрупкого рутила TiO_2 при температурном воздействии выше 400 °С [6]. Альтернативой ему среди бинарных нитридов является CrN – более мягкое покрытие с твердостью 14–15 ГПа, однако стойкое к окислению до температур 750–800 °С [7]. Идея создания комбинированного покрытия, сочетающего твердость нитрида титана и жаростойкость нитрида хрома, нашла некоторое освещение в [8; 9]. Актуальным является изучение влияния концентрации хрома на структурно-фазовое состояние, механические свойства, а также на радиационную стойкость покрытия $TiCrN$, осажденного вакуумно-дуговым методом.

Материалы и методы исследования. Исследования проводились на образцах покрытий $TiCrN$, сформированных методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения на подложках из нержавеющей стали марки 12X17 и монокристаллическом кремнии. Осаждение покрытий проводилось на вакуумно-дуговой установке «Булат», оснащенной Т-образным магнитоэлектрическим фильтром макрочастиц [10]. Для нанесения покрытий были использованы катоды различного состава: 1) 80 мас. % Ti , 20 мас. % Cr ; 2) 68 мас. % Ti , 32 мас. % Cr ; 3) 58 мас. % Ti , 42 мас. % Cr . Толщина покрытий составила величину 2–4 мкм.

С целью изучения радиационной стойкости покрытия облучались на ускорителе легких ионов AN 2500 фирмы High Voltage Engineering Europe B.V. ионами гелия с энергией 500 кэВ, флюенсами от $5 \cdot 10^{16}$ до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см². Далее проводился отжиг облученных покрытий в атмосфере аргона при температуре 773 К, в течение 15 мин с целью смоделировать длительную эксплуатацию в ядерном реакторе.

Элементный состав полученных покрытий анализировался методом спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (ROR) ионов гелия с энергией 1,5 МэВ, разрешение детектора 15 кэВ. Для обработки спектров ROR использовались программные комплексы SIMNRA 6 и HEAD 6. Структура исследовалась методом рентгеноструктурного и фазового анализа на дифрактометре ДРОН-3. Рентгеновскую съемку выполняли в монохроматизированном CoK_{α} излучении при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА, длина волны излучения $\lambda = 0,179021$ нм. Морфология поверхности изучалась оптической микроскопией, микрофотографии были получены цифровой камерой CANON. Были также проведены исследования структуры исходных и облученных образцов на сканирующем электронном микроскопе Hitachi SU3400. Микротвердость покрытий $TiCrN$ измеряли вдавливанием по методу восстановленного отпечатка по ГОСТ 9450–76. Износостойкость исходных и облученных покрытий $TiCrN$ исследовалась на машине трения, подробное описание которой можно найти в [11].

Результаты и их обсуждения. В табл. 1 представлены концентрации элементов в покрытиях $Ti_xCr_{1-x}N$ (ат. %) различного состава, установленные методом ROR.

Т а б л и ц а 1. Концентрация элементов в покрытиях $Ti_xCr_{1-x}N$ (ат. %) различного состава

T a b l e 1. Concentration of elements in $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings (at %) of various compositions

Состав Composition	Ti, ат. %	Cr, ат. %	N, ат. %
$x = 0,8$	40	10	48 ± 2
$x = 0,68$	34	16	47 ± 2
$x = 0,58$	29	21	50 ± 2

Установлено, что элементы в покрытиях TiCrN распределены равномерно и однородно по толщине, градиенты концентраций отсутствуют. Не обнаружено содержания кислорода и прочих вредных примесей. Этот факт свидетельствует о высоком качестве полученных пленок покрытий. По результатам РОР можно предположить, что титан и хром находятся в фазе нитрида и не образуют других фаз. По отношению концентраций металла к азоту можно утверждать, что формируется стехиометрический нитрид $Ti_{50}N_{50}$ с гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК) типа NaCl, так как при таком соотношении концентраций титана и азота в нитриде около 90 % октаэдрических пор занято атомами азота и формирование ГЦК решетки наиболее термодинамически выгодно [12; 13]. Концентрации хрома в покрытиях TiCrN варьируются пропорционально концентрации хрома в исходных мишенях. По результатам предыдущих исследований установлена возможность проникновения азота в подложку при нанесении покрытий методами реактивного магнетронного напыления и сепарируемого вакуумно-дугового осаждения с образованием диффузионного слоя толщиной до 100 нм между подложкой и покрытием [11]. Наличие такого слоя способно значительно повысить адгезионную прочность сцепления покрытия с подложкой.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы от покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ различных составов. По результатам рентгеноструктурного и фазового анализа покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ при $x = 0,8$ (a), $x = 0,68$ (b), $x = 0,58$ (c) обнаружены пики дифракции от фаз α -Fe от плоскостей (110), (200), (211), (220) от подложки нержавеющей стали марки 12Х17, пики дифракции (Ti, Cr)N от плоскостей (200), (220), как это видно из рис. 1. Установлено, что покрытие TiCrN имеет однофазную структуру при $x = 0,68$ и $x = 0,58$, но двухфазную структуру при $x = 0,8$. Основной фазой покрытия TiCrN является твердый раствор замещения (Ti, Cr)N на основе нитридов титана TiN и хрома CrN с ГЦК типа NaCl. Покрытие имеет ярко выраженную текстурированность типа (110). Выявлено, что с увеличением концентрации хрома в покрытии TiCrN от 10 до 16 ат. % и далее до 21 ат. % уменьшается период кристаллической решетки образующей фазы (Ti, Cr)N покрытия от 0,429 до 0,425 нм и далее до 0,424 нм соответственно. Это происходит вследствие замещения атомов титана, имеющих больший атомный радиус, равный $r_{aTi} = 0,147$ нм [14], атомами хрома, имеющими меньший атомный радиус, равный $r_{aCr} = 0,136$ нм [14].

Сильное уширение пиков фазы (Ti, Cr)N от плоскостей 200, 220 на рентгеновских дифрактограммах свидетельствует о нанокристаллической структуре покрытий. По формуле Селякова–Шеррера [15] был рассчитан средний размер кристаллитов покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$, который составил величину 19 нм при $x = 0,8$, 16 нм при $x = 0,68$ и 13 нм при $x = 0,58$.

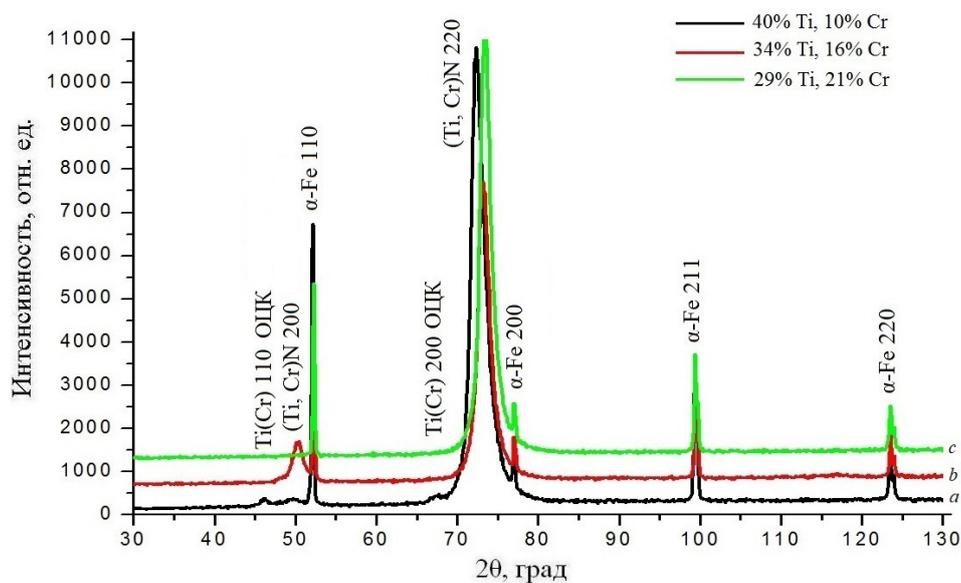


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы от покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ различных составов: $x = 0,8$ (a), $x = 0,68$ (b), $x = 0,58$ (c)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns from $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings of various compositions: $x = 0.8$ (a), $x = 0.68$ (b), $x = 0.58$ (c)

Интересно заметить, что при $x = 0,8$ в покрытии $Ti_xCr_{1-x}N$ присутствует вторая фаза, представляющая собой твердый раствор хрома в титане с ОЦК решеткой. Подтверждением этому служат пики дифракции на 46° от плоскости (110) и на 68° от плоскости (200). Аналогичные результаты были получены в [9], где авторы также наблюдали формирование твердого раствора хрома в титане, а также нитрида хрома Cr_2N . При большей концентрации хрома, равной 21 ат. %, структура покрытия является однофазной.

В табл. 2 представлены величины периода кристаллической решетки и среднего размера кристаллитов покрытий $TiCrN$ различного состава до и после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Т а б л и ц а 2. Период кристаллической решетки (нм) и средний размер кристаллитов (нм) покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ различного состава до и после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²

Table 2. The lattice period (nm) and the average crystallite size (nm) of $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings of various compositions before and after irradiation with helium ions with an energy of 500 keV and a fluence of $2 \cdot 10^{17}$ ion/cm²

Покрытие Coating	Период кристаллической решетки, нм Lattice period, nm		Средний размер кристаллитов, нм Average crystallite size, nm	
	До облучения Before irradiation	После облучения After irradiation	До облучения Before irradiation	После облучения After irradiation
$Ti_{0,4}Cr_{0,1}N_{0,5}$ $x = 0,8$	0,429	0,424	19	6,5
$Ti_{0,34}Cr_{0,16}N_{0,5}$ $x = 0,68$	0,425	0,424	16	10,7
$Ti_{0,29}Cr_{0,21}N_{0,5}$ $x = 0,58$	0,424	0,422	13	10,6

На рис. 2, *a* представлена микрофотография поверхности покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ при $x = 0,8$. Отмечается высокая однородность поверхности, отсутствие капельной фракции, что свидетельствует об эффективности системы магнитной сепарации ионного потока при осаждении покрытия.

Как следует по результатам рентгеноструктурного и фазового анализа, после облучения покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ сохраняют однофазную структуру при $x = 0,68$ и $x = 0,58$ и двухфазную струк-

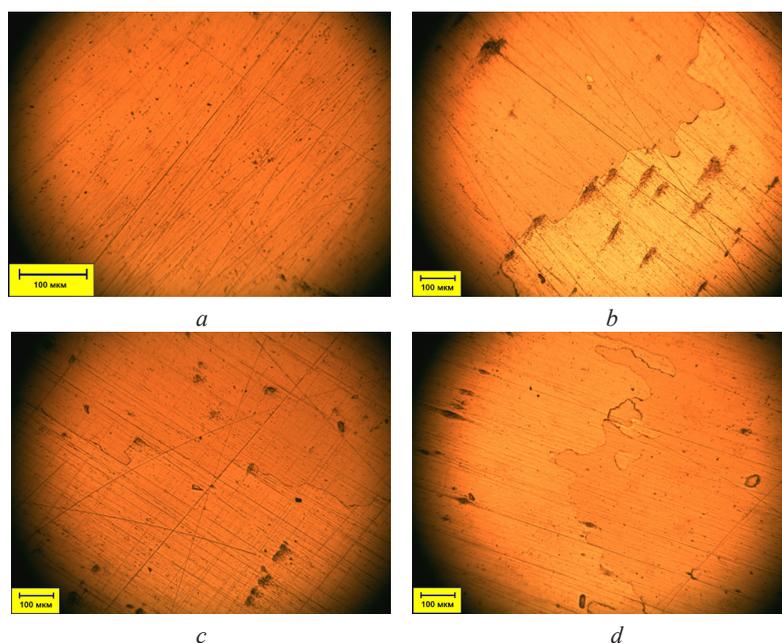


Рис. 2. Фотографии поверхностной микроструктуры покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$: исходной при $x = 0,8$ (*a*), после облучения ионами гелия флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² и отжига при 773 К в течение 15 мин при $x = 0,8$ (*b*), $x = 0,68$ (*c*), $x = 0,58$ (*d*)

Fig. 2. Photographs of the surface microstructure of $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings: initial at $x = 0.8$ (*a*), after irradiation with helium ions with a fluence of $3 \cdot 10^{17}$ ions/cm² and annealing at 773 K for 15 minutes at $x = 0.8$ (*b*), $x = 0.68$ (*c*), $x = 0.58$ (*d*)

туру при $x = 0,8$. Текстурированность покрытий TiCrN типа (110) также сохраняется после облучения во всех случаях. Обнаружено смещение пиков дифракции от ГЦК фазы покрытия (Ti, Cr)N (200), (Ti, Cr)N (220), (Ti, Cr)N (400) в область больших углов дифракции, что свидетельствует об уменьшении периода кристаллической решетки покрытия TiCrN. Так, период решетки покрытия при $x = 0,8$ уменьшается на 0,005 нм с 0,429 до 0,424 нм. Период решетки покрытия при $x = 0,68$ уменьшается на 0,001 нм с 0,425 до 0,424 нм. Период решетки покрытия при $x = 0,58$ уменьшается на 0,002 нм с 0,424 до 0,422 нм. Наблюдающееся уменьшение периода кристаллических решеток после облучения и отжига при температуре 500 °С в атмосфере аргона в течение 15 мин вызвано релаксацией напряжений и аннигиляцией дефектов структуры.

Обнаружен также эффект уменьшения среднего размера кристаллитов покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Так, при $x = 0,8$ средний размер кристаллитов фазы (Ti, Cr)N после облучения уменьшился на 12,5 нм (66 % от начального значения) с 19 до 6,5 нм, при $x = 0,68$ уменьшился на 5,3 нм (33 % от начального значения) с 16 до 10,7 нм, при $x = 0,58$ уменьшился на 2,4 нм (18 % от начального значения) с 13 до 10,6 нм.

Наблюдающееся уменьшение среднего размера кристаллитов покрытий TiCrN после облучения ионами гелия, по всей вероятности, связано с увеличением объема аморфной межкристаллитной прослойки в структуре покрытия за счет накопления в ней мигрировавших из объема кристаллита радиационно-индуцированных дефектов – так же, как и в случае покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, (TiHfZrVNb)N, изученных нами ранее [16–18]. Данный факт подтверждает эффективность границ кристаллитов как стоков для радиационно-индуцированных дефектов. Подобных зависимостей в предыдущих исследованиях в литературе не найдено.

Результаты рентгеноструктурного и фазового анализа наноструктурированных покрытий TiCrN после облучения ионами He⁺ с энергией 500 кэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² свидетельствуют в пользу их радиационной стойкости и фазовой стабильности.

На рис. 2, *b–d* представлены фотографии поверхностной микроструктуры покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ различного состава: $x = 0,8$ (*b*), $x = 0,68$ (*c*), $x = 0,58$ (*d*) после облучения ионами гелия флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² и отжига при 773 К в течение 15 мин. На фотографиях видна граница раздела между разрушенной и неразрушенной областями покрытия. Установлено, что разрушение покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ происходит до глубины локализации максимума концентрации имплантированного гелия и радиационно-индуцированных дефектов. По численным расчетам с использованием программного комплекса SRIM2011 [19] эта глубина для покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ составила 984–992 нм, на которой достигается максимальная концентрация внедренного гелия до 30–32 ат. %. При такой концентрации растягивающие напряжения в пленке покрытия превосходят предел прочности и происходит отшелушивание (флекинг) части покрытия находящейся выше области локализации максимума концентрации имплантированного гелия. Аналогичная ситуация наблюдалась и в случае облучения покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, (TiHfZrVNb)N ионами гелия с энергией 500 кэВ [16–18]. Флюенс $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² ионов гелия является критическим и достаточным для разрушения наноструктурированных покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$. На облученной поверхности покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ обнаружены характерные пятна, предположительно представляющие собой области локального выхода коалесцированного имплантированного гелия. Такие же пятна наблюдались при облучении материалов в литературе [20; 21].

По результатам исследования поверхностной микроструктуры покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ после облучения не установлено явного влияния изменения концентрации хрома от $x = 0,8$ до $x = 0,58$ на радиационную стойкость.

На рис. 3 представлены фотографии поперечного сечения покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ исходных и после облучения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

По результатам СЭМ установлено отсутствие макро- или микроскопического блистеринга, однако отмечается возможное наличие наноразмерных пузырьков гелия в облученных покрытиях (рис. 3, *c, d*). Аналогичные результаты были получены в литературе при облучении шпинели MgGa₂O₄ ионами Kr⁺ и многослойных покрытий CrN/AlTiN ионами Ar⁺ [22; 23].

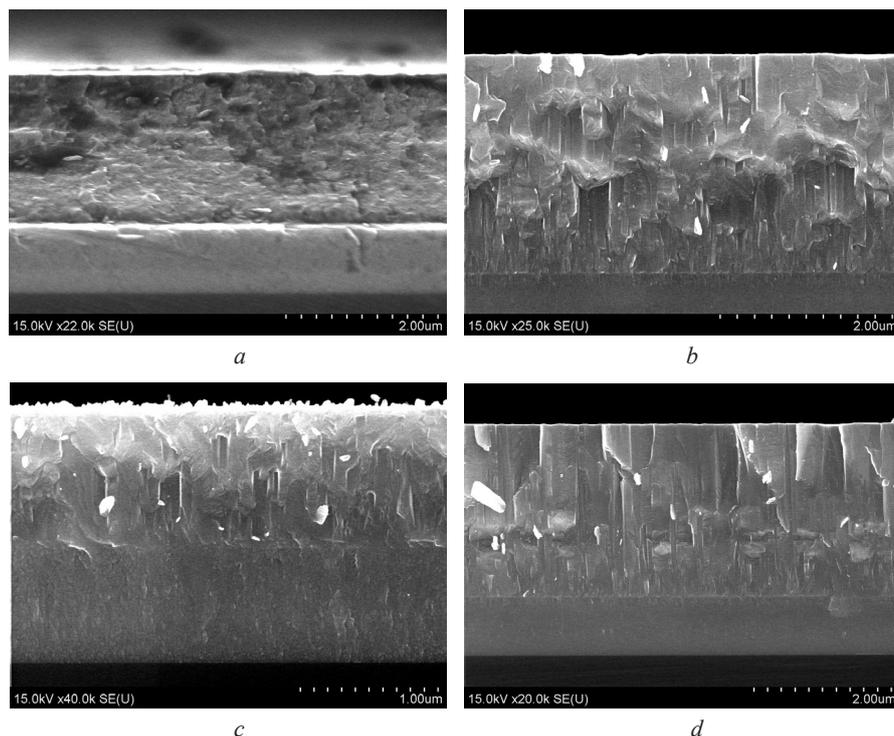


Рис. 3. Фотографии СЭМ поперечного сечения покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ исходных (*a, b*) и после облучения ионами He^+ с энергией 500 кэВ флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/ cm^2 (*c, d*) составов $x = 0,8$ (*a, c*), $x = 0,68$ (*b, d*)

Fig. 3. SEM photographs of the cross-section of $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings of the initial (*a, b*) and after irradiation with He^+ ions with an energy of 500 keV with a fluence of $2 \cdot 10^{17}$ ion/ cm^2 (*c, d*) compositions $x = 0.8$ (*a, c*), $x = 0.68$ (*b, d*)

На рис. 4 представлены результаты измерения микротвердости покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ в сравнении с покрытиями TiN и CrN по литературным данным. Анализируя результаты, представленные на рис. 4, можно обнаружить синергетический эффект увеличения микротвердости покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$, недостижимый ни покрытием CrN , ни покрытием TiN в отдельности при образовании комплексного твердого раствора на основе данных нитридов. При $x = 0,68$ значение микротвердости покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ максимально и составляет 27800 МПа, что на 1100 МПа, или на 4,1 % больше, чем при $x = 0,8$ и на 800 МПа, или на 3 % больше, чем при $x = 0,58$. Установленная в ходе исследований микротвердость покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ при $x = 0,68$ превышает на 8800 МПа,

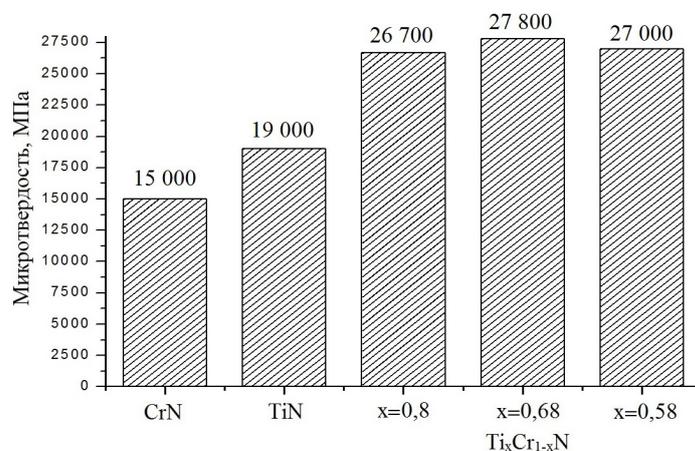


Рис. 4. Значения микротвердости покрытий CrN [24], TiN [25], $Ti_xCr_{1-x}N$ различного состава (МПа)

Fig. 4. Microhardness values of CrN [24], TiN [25], $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings of various compositions (MPa)

или на 46,3 % микротвердость чистого нитрида титана и на 12800 Мпа, или на 85,3 % микротвердость чистого нитрида хрома.

Как видно из рис. 5, облучение наноструктурированных покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ всех составов ионами гелия с энергией 500 кэВ слабо сказывается на их микротвердости до флюенса $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². До данного флюенса облучения изменения значений микротвердости не превышают 1–1,5 ГПа. При флюенсе облучения $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ с $x = 0,8$ и $x = 0,58$ упрочняются на 3,2–3,5 ГПа, покрытие с $x = 0,68$ разупрочняется на 3 ГПа. При флюенсе облучения, равном $3 \cdot 10^{17}$ ион/см², наноструктурированные покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ всех составов разупрочняются до величины микротвердости 20–20,5 ГПа. Замечено, что элементный состав при изменении x от 0,58 до 0,8 слабо влияет на характер изменения микротвердости покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ после облучения

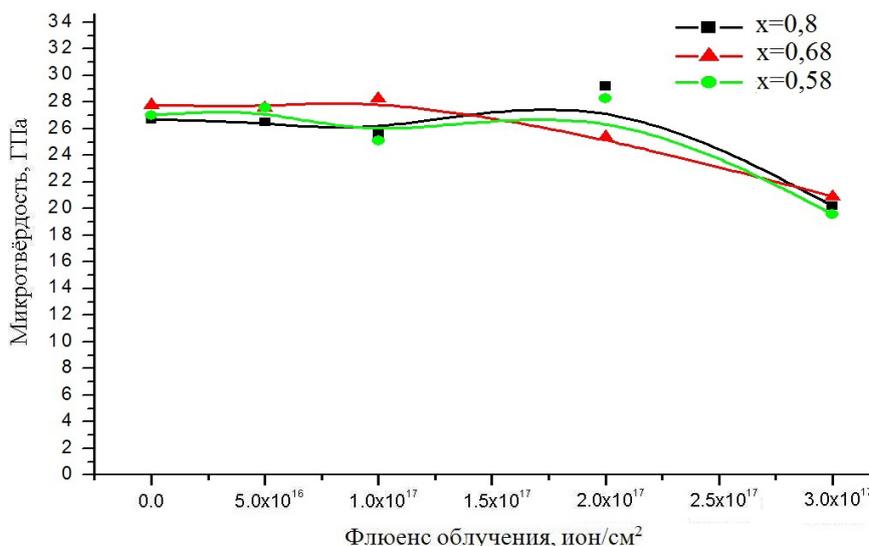


Рис. 5. График зависимости микротвердости покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ толщиной 3,5 мкм различного состава от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ после отжига при 500 °С в течение 15 мин

Fig. 5. The dependence of the microhardness of $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings with a thickness of 3.5 μm of various compositions on the fluence of irradiation with helium ions with an energy of 500 keV after annealing at 500 °C for 15 min

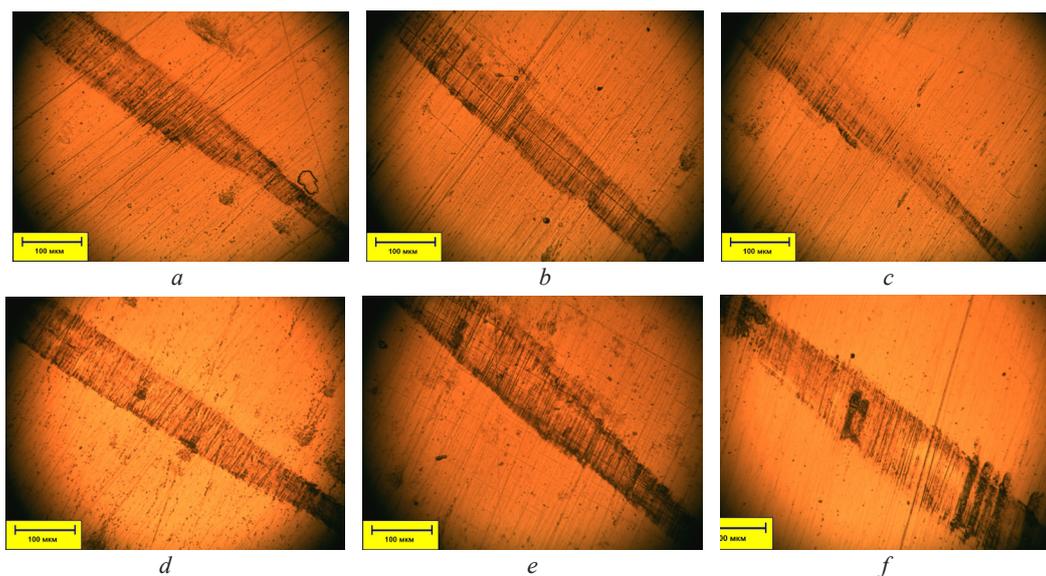


Рис. 6. Треки износа покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ исходных (a, b, c), после облучения ионами He^+ с энергией 500 кэВ флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² (d, e, f) составов $x = 0,8$ (a, d), $x = 0,68$ (b, e), $x = 0,58$ (c, f)

Fig. 6. Tracks of wear of $Ti_xCr_{1-x}N$ coatings of initial (a, b, c) after irradiation with He^+ ions with an energy of 500 keV with a fluence of $2 \cdot 10^{17}$ ion/cm² (d, e, f) of compositions $x = 0.8$ (a, d), $x = 0.68$ (b, e), $x = 0.58$ (c, f)

ионами гелия с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов $5 \cdot 10^{16}$ – $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Установлено, что покрытия TiCrN являются стойкими до флюенса облучения $\sim 3 \cdot 10^{17}$ ион/см². Следует отметить, что изменение микротвердости покрытий TiCrN после облучения происходит в меньшем диапазоне величин, чем в случае покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, (TiHfZrVNb)N [16–18].

На рис. 6 представлены фотографии треков износа исходных и облученных покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ различного состава.

Наименьший массовый износ наблюдается у покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ при $x = 0,58$ – 0,46 мкг, при $x = 0,8$ он равен 0,58 мкг, при $x = 0,68$ – 0,56 мкг. Относительный коэффициент трения покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ варьируется в диапазоне 0,2–0,4 и уменьшается с увеличением концентрации хрома от $x = 0,8$ до $x = 0,58$. Впервые установлено влияние облучения ионами гелия на износостойкость покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$. Обнаружено, что после облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² массовый износ покрытий при тех же условиях трения увеличивается с 0,58 до 0,87 мкг при $x = 0,8$, с 0,56 до 1,07 мкг при $x = 0,68$, с 0,46 до 0,86 мкг при $x = 0,58$.

Заключение. Установлено, что облучение наноструктурированных покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ в диапазоне составов $0,58 \leq x \leq 0,8$ ионами гелия с энергией 500 кэВ не приводит к структурно-фазовым изменениям и разупрочнению до флюенса $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Указанный флюенс ионов гелия является критическим и достаточным для разрушения наноструктурированных покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ до глубины локализации максимума имплантированной примеси и сгенерированных радиационных дефектов (984–992 нм).

Обнаружено, что облучение в диапазоне флюенсов $5 \cdot 10^{16}$ – $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² не приводит к фазовой сегрегации твердого раствора (Ti, Cr)N, выделения новых фаз отсутствуют, микроблестеринг также не зафиксирован. Облучение с последующим отжигом приводит к уменьшению периода кристаллической решетки фазы (Ti, Cr)N покрытий на 0,35–1,2 %, а также к уменьшению среднего размера кристаллитов от 13–19 до 6,5–10,6 нм.

Установлено, что формирование покрытия $Ti_xCr_{1-x}N$ при $x = 0,68$ является оптимальным и позволяет достигнуть значения микротвердости 27800 МПа. Облучение наноструктурированных покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ всех составов ионами гелия с энергией 500 кэВ слабо сказывается на их микротвердости до флюенса $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Установлено увеличение массового износа покрытий $Ti_xCr_{1-x}N$ с увеличением флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ. Таким образом, наноструктурированное покрытие $Ti_xCr_{1-x}N$ при $0,58 \leq x \leq 0,8$ демонстрирует высокую радиационную стойкость и перспективно для применения на оболочках ТВЭЛов ядерных реакторов.

Список использованных источников

1. Lattice expansion and microstructure evaluation of Ar ion-irradiated titanium nitride / J. X. Xue [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2013. – Vol. 308. – P. 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.011>
2. Andrievskii, R. A. Radiation Stability of Nanomaterials / R. A. Andrievskii // Nanotechnologies in Russia. – 2011. – Vol. 6, N 5–6. – P. 357–369. <https://doi.org/10.1134/s1995078011030037>
3. Андриевский, Р. А. Наноструктуры в экстремальных условиях / Р. А. Андриевский // Успехи физ. наук. – 2014. – Т. 184, № 10. – С. 1017–1032. <https://doi.org/10.3367/ufnr.0184.201410a.1017>
4. Shen, T. D. Radiation tolerance in a nanostructure: Is smaller better? / T. D. Shen // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2008. – Vol. 266, N 10. – P. 921–925. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.01.039>
5. Microstructural design of hard coatings / P. H. Mayrhofer [et al.] // Progress in Materials Science. – 2006. – Vol. 51, N 8. – P. 1032–1114. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.002>
6. Milosev, I. Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: electrochemical and thermal oxidation / I. Milosev, H.-H. Strehbtow, B. Navinsek // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 303, N 1–2. – P. 246–254. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(97\)00069-2](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(97)00069-2)
7. Otani, Y. High temperature oxidation behaviour of $(Ti_{1-x}Cr_x)N$ coatings / Y. Otani, S. Hofmann // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 287, N 1–2. – P. 188–192. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(96\)08789-5](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(96)08789-5)
8. Stress and mechanical properties of Ti–Cr–N gradient coatings deposited by vacuum arc / V. V. Uglov [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200, N 1–4. – P. 178–181. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.136>
9. Akbarzadeh, M. Characterization of TiN, CrN and (Ti, Cr)N Coatings Deposited by Cathodic ARC Evaporation / M. Akbarzadeh, A. Shafyey, H. R. Salimijazi // International Journal of Engineering Transactions A: Basics. – 2014. – Vol. 27, N 7. – P. 1127–1132.
10. Твердые покрытия Ti–Al–N, осажденные из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы / В. А. Белоус [и др.] // Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 216–222.

11. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings / F. F. Komarov [et al.] // *Wear*. – 2016. – Vol. 352–353. – P. 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.02.007>
12. *Nanostructured Coatings* / eds. A. Cavaleiro, J. T. de Hosson. – Berlin, 2006. – 648 p. <https://doi.org/10.1007/0-387-48756-5>
13. Hultman, L. Thermal stability of nitride thin films / L. Hultman // *Vacuum*. – 2000. – Vol. 57, N 1. – P. 1–30. [https://doi.org/10.1016/s0042-207x\(00\)00143-3](https://doi.org/10.1016/s0042-207x(00)00143-3)
14. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. 2-е изд. – М., 1976. – 560 с.
15. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М., 1977. – 480 с.
16. Комаров, Ф. Ф. Радиационная стойкость наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN / Ф. Ф. Комаров, С. В. Константинов, В. Е. Стрельницкий // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 6. – С. 22–27.
17. Komarov, F. F. Radiation Resistance of high-entropy nanostructured (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N coatings / F. F. Komarov, A. D. Pogrebnyak, S. V. Konstantinov // *Technical Physics*. – 2015. – Vol. 60, N 10. – P. 1519–1524. <https://doi.org/10.1134/s1063784215100187>
18. Влияние облучения ионами гелия на структуру, фазовую стабильность и микротвердость наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN / Ф. Ф. Комаров [и др.] // Журн. техн. физики. – 2016. – Т. 86, № 5. – С. 57–63.
19. Ziegler, J. F. The Stopping and Range of Ions in Solids / J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark. – New York, 1985.
20. The effect of He and swift heavy ions on nanocrystalline zirconium nitride / J. A. van Vuuren [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. – 2014. – Vol. 326. – P. 19–22. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.063>
21. Yang, Y. Radiation stability of ZrN under 2.6 MeV proton irradiation / Y. Yang, C. A. Dickerson, T. R. Allen // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – Vol. 392, N 2. – P. 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.03.040>
22. Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline MgGa₂O₄ / T. D. Shen [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90, N 26. – P. 263115. <https://doi.org/10.1063/1.2753098>
23. Enhanced radiation tolerance in nitride multilayered nanofilms with small period-thicknesses / M. Hong [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 101, N 15. – P. 153117. <https://doi.org/10.1063/1.4759004>
24. Relation between microstructure and hardness of nano-composite CrN/Si₃N₄ coatings obtained using CrSi single target magnetron system / J. Morgiel [et al.] // *Vacuum*. – 2013. – Vol. 90. – P. 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.03.043>
25. Musil, J. Hard and superhard nanocomposite coatings / J. Musil // *Surface and Coatings Technology*. – 2000. – Vol. 125, N 1–3. – P. 322–330. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(99\)00586-1](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(99)00586-1)

References

1. Xue J. X., Zhang G. J., Xu F. F., Zhang H. B., Wang X. G., Peng S. M., Long X. G. Lattice expansion and microstructure evaluation of Ar ion-irradiated titanium nitride. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2013, vol. 308, pp. 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.05.011>
2. Andrievskii R. A. Radiation Stability of Nanomaterials. *Nanotechnologies in Russia*, 2011, vol. 6, no. 5–6, pp. 357–369. <https://doi.org/10.1134/s1995078011030037>
3. Andrievskii R. A. Nanostructures under extremes. *Physics-Uspokhi*, 2014, vol. 57, no. 10, pp. 945–958. <https://doi.org/10.3367/ufne.0184.201410a.1017>
4. Shen T. D. Radiation tolerance in a nanostructure: Is smaller better? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2008, vol. 266, no. 6, pp. 921–925. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.01.039>
5. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings. *Progress in Materials Science*, 2006, vol. 51, no. 8, pp. 1032–1114. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.02.002>
6. Milosev I., Strehbtow H.-H., Navinsek B. Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: electrochemical and thermal oxidation. *Thin Solid Films*, 1997, vol. 303, no. 1–2, pp. 246–254. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(97\)00069-2](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(97)00069-2)
7. Otani Y., Hofmann S. High temperature oxidation behaviour of (Ti_{1-x}Cr_x)N coatings. *Thin Solid Films*, 1996, vol. 287, no. 1–2, pp. 188–192. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(96\)08789-5](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(96)08789-5)
8. Uglov V. V., Anishchik V. M., Zlotski S. V., Abadias G., Dub S. N. Stress and mechanical properties of Ti–Cr–N gradient coatings deposited by vacuum arc. *Surface and Coatings Technology*, 2005, vol. 200, no. 1–4, pp. 178–181. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.136>
9. Akbarzadeh M., Shafyei A., Salimijazi H. R. Characterization of TiN, CrN and (Ti, Cr)N Coatings Deposited by Cathodic ARC Evaporation. *International Journal of Engineering Transactions A: Basics*, 2014, vol. 27, no. 7, pp. 1127–1132.
10. Belous V. A., Vasiliev V. V., Luchaninov A. A., Reshetnyak E. N., Strel'nitskij V. E., Tolmacheva G. N., Goltvyanitsa V. S., Goltvyanitsa S. K. Hard coatings Ti–Al–N deposited from filtered vacuum-arc plasma. *Physical surface engineering*, 2009, vol. 7, no. 3, pp. 216–222 (in Russian).
11. Komarov F. F., Konstantinov V. M., Kovalchuk A. V., Konstantinov S. V., Tkachenko H. A. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings. *Wear*, 2016, vol. 352–353, pp. 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.02.007>
12. Cavaleiro A., de Hosson J. T., eds. *Nanostructured Coatings*. Berlin, 2006. 648 p. <https://doi.org/10.1007/0-387-48756-5>
13. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films. *Vacuum*, 2000, vol. 57, no. 1, pp. 1–30. [https://doi.org/10.1016/s0042-207x\(00\)00143-3](https://doi.org/10.1016/s0042-207x(00)00143-3)
14. Samsonov G. V., Vinitsky I. M. *Refractory compounds*. 2nd ed. Moscow, 1976. 560 p. (in Russian).

15. Rusakov A. A. *Radiography of metals*. Moscow, 1977. 480 p. (in Russian).
16. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Strel'nitskij V. E. Radiation resistance of nanostructured TiN, TiAlN, TiAlYN coatings. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2014, vol. 58, no. 6, pp. 22–27 (in Russian).
17. Komarov F. F., Pogrebnyak A. D., Konstantinov S. V. Radiation Resistance of high-entropy nanostructured (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N coatings. *Technical Physics*, 2015, vol. 60, no. 10, pp. 1519–1524. <https://doi.org/10.1134/s1063784215100187>
18. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Strel'nitskij V. E., Pilko V. V. Effect of Helium ion irradiation on the structure, the phase stability, and the microhardness of TiN, TiAlN, and TiAlYN nanostructured coatings. *Technical Physics*, 2016, vol. 61, no. 5, pp. 696–702. <https://doi.org/10.1134/s106378421605011x>
19. Ziegler J. F., Biersack J. P., Littmark U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. New York, 1985.
20. van Vuuren A. J., Neethling J. H., Skuratov V. A., Uglov V. V., Petrovich S. The effect of He and swift heavy ions on nanocrystalline zirconium nitride. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2014, vol. 326, pp. 19–22. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.10.063>
21. Yang Y., Dickerson C. A., Allen T. R. Radiation stability of ZrN under 2.6 MeV proton irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, vol. 392, no. 2, pp. 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.03.040>
22. Shen T. D., Feng S., Tang M., Valdez J. A., Wang Y., Sickafus K. E. Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline MgGa₂O₄. *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 90, no. 26, pp. 263115. <https://doi.org/10.1063/1.2753098>
23. Hong M., Ren F., Zhang H., Xiao X., Yang B., Tian C., Fu D., Wang Y., Jiang C. Enhanced radiation tolerance in nitride multilayered nanofilms with small period-thicknesses. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, no. 15, pp. 153117. <https://doi.org/10.1063/1.4759004>
24. Morgiel J., Grzonka J., Mania R., Zimowski S., Labar J. L., Fogarassy Z. Relation between microstructure and hardness of nano-composite CrN/Si₃N₄ coatings obtained using CrSi single target magnetron system. *Vacuum*, 2013, vol. 90, pp. 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.03.043>
25. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2000, vol. 125, no. 1–3, pp. 322–330. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(99\)00586-1](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(99)00586-1)

Информация об авторах

Константинов Станислав Валерьевич – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mymail3000@tut.by.

Комаров Фадей Фадеевич – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarovf@bsu.by.

Стрельницкий Владимир Евгеньевич – д-р физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник, начальник лаборатории. Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» (ул. Академическая, 1, 61108, Харьков, Украина). E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua.

Information about the authors

Konstantinov Stanislav V. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mymail3000@tut.by.

Komarov Fadey F. – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarovf@bsu.by.

Strel'nitskij Vladimir E. – D. Sc. (Physics and Mathematics), Senior researcher, Head of the Laboratory. National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology (1, Akademicheskaya Str., 61108, Kharkov, Ukraine). E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua.