

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Kr НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiMoN НА СТАЛИ 12X18H10T

С.Б. Кислицин¹⁾, В.В. Углов²⁾, И.Д. Горлачев¹⁾, И.А. Иванов¹⁾, А.С. Ларионов¹⁾

¹⁾Институт ядерной физики Министерства энергетики республики Казахстан, ул. Ибрагимова 1, Алма-Ата, 050032, Казахстан, skislitsin@inp.kz

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь

Исследовано влияние облучения низкоэнергетическими ионами криптона на структуру и физико-механические свойства покрытий TiMoN на конструкционной стали 12X18H10T. Механические свойства покрытий TiMoN, синтезированных методом вакуумной конденсации с ионной бомбардировкой, существенно превосходят свойства стали 12X18H10T. Показано, что облучение ионами криптона с энергией 280 кэВ ведет к деградации твердости и коррозионной стойкости покрытия. При этом механические свойства покрытий, облученных низкоэнергетическими ионами криптона до флюенса 10^{17} см⁻² значительно превосходят свойства необлученной стали 12X18H10T.

Введение

Покрытия на основе нитридов переходных металлов обладают повышенной твердостью, износо- и коррозионной стойкостью, термической стабильностью. Высокие механические свойства показывают многокомпонентные композиционные покрытия на основе твердых растворов нитридов нескольких металлов (Ti-Cr-N, Ti-Zr-N, Ti-Mo-N и другие). Это позволяет предполагать их возможное использование в качестве защитных покрытий для конструкционных материалов ядерной техники. Но стабильность свойств таких покрытий под действием облучения изучена недостаточно. Если для покрытий Ti-Cr-N, Ti-Zr-N некоторые исследования стабильности физико-механических свойств под облучением проводились [1,2], то для покрытий Ti-Mo-N такие работы не проводились. В данной работе исследовано влияние облучения низкоэнергетическими ионами криптона, моделирующего взаимодействие осколков деления ядерного топлива, на изменение физико-механических свойств покрытий Ti-Mo-N.

Подготовка образцов, ионное облучение и методы исследования

Образцы с покрытиями TiMoN, толщиной ~ 2-2.5 мкм формировались методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) при совмещении плазменных потоков титана и молибдена в остаточной атмосфере азота на подложке из стали 12X18H10T.

Облучение ионами $^{84}\text{Kr}^{+14}$ с энергией 20 кэВ/заряд проводилось на низкоэнергетическом канале ускорителя тяжелых ионов ДЦ-60 (канал ЭЦР - источника) Астанинского филиала ИЯФ до флюенсов в интервале 10^{16} - 10^{17} см⁻². при температуре, не превышающей 200 °С.

Структура и свойства покрытий TiMoN до и после ионного облучения изучалась методами рентгеноструктурного анализа (РСА), Резерфордского обратного рассеяния на протонах, растровой электронной микроскопии (РЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), инантоиндентирования (НИ), измерения микротвердости (МТ) и измерения коррозионной стойкости (КС).

Структура и свойства покрытий TiMoN до ионного облучения

Диффрактограммы покрытий сняты на диффрактометре D8 ADVANCE с использованием излучения рентгеновской трубки с медным анодом и графитовым монохроматором на диффрактированном пучке. Режим работы трубки следующий: напряжение 40 кВ, ток - 40 мА. Диффрактограммы записывались в диапазоне углов $2\theta = 30^\circ - 120^\circ$, с шагом 0.02° , время измерения на каждом шаге - 1с. Съёмка проведена в двух геометриях – Брега-Брентано и скользящего пучка (рис. 1 а, б).

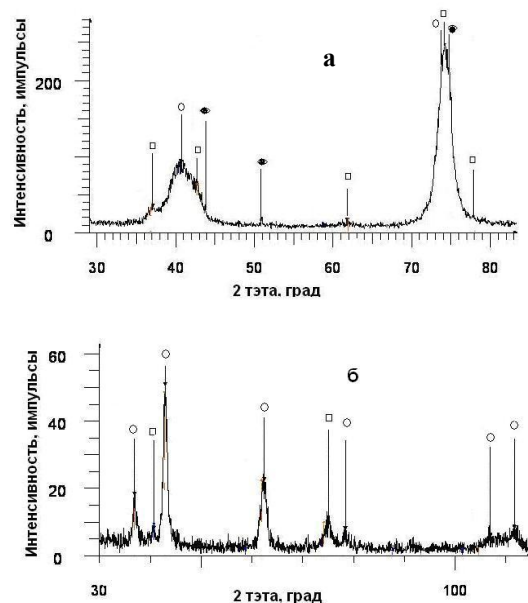


Рис. 1. Диффрактограммы покрытия TiMoN на стали 12X18H10T, снятые в геометрии Брега – Брентано (а) и скользящего пучка (б); \circ – TiMoN, \square – Mo, \bullet – аустенит.

Как видно из диффрактограмм на рис. 1 а, б структура образцов представляет собой слоистую систему. Приповерхностный слой – покрытие, представляющее собой соединение TiMoN с ГЦК решеткой типа решетки NaCl. Постоянная решетки этого соединения $a = 0.4298$ нм. Причем содержание Mo неоднородно по толщине покрытия

и увеличивается по мере увеличения расстояния от поверхности. Уширенные дифракционные пики свидетельствуют о низкой степени совершенства кристаллической решетки. На дифрактограмме, показанной на рисунке 1а, наблюдаются также рефлексы аустенитной стали, отсутствующие при съемке в геометрии скользящего пучка (рис. 1б), где наблюдаются только линии соединения TiMoN с кристаллической структурой типа NaCl нестехиометрического состава, и очень слабые рефлексы Mo, что свидетельствует о неоднородном по глубине содержании молибдена в решетке TiMoN.

Измерения толщины d и элементного состава покрытия РОР методом, выполненные на протонах с энергией 1.5 МэВ на ускорительном тандеме УКП-2-1, дали следующие результаты, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Распределение элементов покрытия по глубине и толщина покрытия TiMoN до и после облучения ионами Kr.

| d, нм | Содержание, ат. % | | | | |
|---|-------------------|----|----|----|-----|
| | Ti | Mo | N | Kr | Fe |
| До облучения | | | | | |
| 0 - 2500 | 50 | 30 | 20 | 0 | 0 |
| > 2500 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| $\Phi = 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ | | | | | |
| 0 - 2400 | 46 | 28 | 18 | 8 | 0 |
| > 2000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |

Морфология поверхности покрытий TiMoN до и после облучения изучалась методами РЭМ и АСМ. РЭМ и АСМ изображения изображения структуры поверхности покрытия до облучения приведены на рис. 2а и 2б соответственно. Из этих рисунков видно, что покрытие TiMoN имеет столбчатую структуру, что характерно для методов вакуумного нанесения покрытий, как КИБ, так и магнетронного распыления.

Измерения нанотвердости (пирамида Берковича) и шероховатости поверхности покрытий, выполненные на приборе «НАНОСКАН КОМПАКТ» методом склерометрии дали результаты, приведенные в таблице 2. Здесь N нагрузка на индентор, $H_{\text{ср}}$ - среднее значение нанотвердости, dH - максимальное отклонение от среднего значения, R - среднее значение шероховатости, h_{max} - максимальная высота пика, Φ - флюенс облучения.

Таблица 2. Нанотвердость и параметры шероховатости поверхности покрытия TiMoN до и после облучения.

| Материал | N, мН | $H_{\text{ср}}$, ГПа | dH, % | Шероховатость | |
|--|-------|-----------------------|-------|---------------|------------------|
| | | | | R, нм | h_{max} |
| TiMoN, необл. | 10 | 35 | 62 | 20 | 135 |
| TiMoN, облуч. $\Phi = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ | 10 | 26 | 22 | 30 | 293 |
| Сталь, необл. | 10 | 3.3 | 10 | 214 | 370 |

Отметим, что твердость покрытия TiMoN на порядок превосходит твердость стали 12Х18Н10Т. Среднее значение шероховатости поверхности невелико, но на отдельных участках

наблюдаются большие выступы высотой порядка 600 нм.

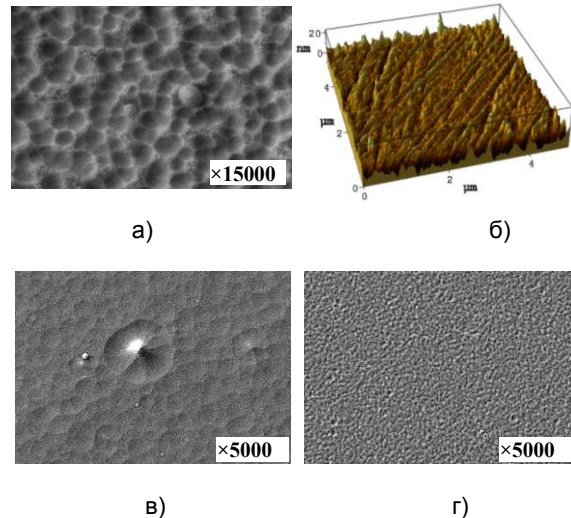


Рис. 2. РЭМ изображения поверхности покрытий TiMoN до облучения (а), после облучения ионами криптона с энергией 280 кэВ до флюенсов $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (в) и $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (г). АСМ изображение поверхности до облучения (б).

Результаты коррозионных испытаний необлученного и облученного покрытия TiMoN и для сравнения нержавеющей стали 12Х18Н10Т в 3% растворе NaCl, выполненные на фундаментальной коррозионной ячейке Gamri Instruments, даны в таблице 3. Здесь приведены ток коррозии $I_{\text{кор}}$, потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ и скорость коррозии $V_{\text{кор}}$.

Таблица 3. Характеристики коррозионной стойкости необлученного и облученного покрытия TiMoN и нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

| Материал | $I_{\text{кор}}$, нА | $E_{\text{кор}}$, мВ | $V_{\text{кор}}$ мм/год |
|--|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| TiMoN, необл. | 0.2 | -137 | 6×10^{-6} |
| TiMoN, облуч. $\Phi = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ | 0.7 | -150 | 17×10^{-6} |
| Сталь необл. | 946 | -359 | 9×10^{-3} |

Из проведенных испытаний покрытия TiMoN на подложке из стали 12Х18Н10Т следует, что по механическим свойствам – твердости поверхности, коррозионной стойкости покрытие многократно превосходит нержавеющую конструкционную сталь 12Х18Н10Т.

Структура и свойства покрытий TiMoN, облученных ионами криптона с энергией 280 кэВ

Исследования морфологии поверхности, механических свойств и элементного состава облученных низкоэнергетическими ионами криптона образцов с покрытием TiMoN на нержавеющей стали выполнялись с применением всех тех же методик, что и до облучения.

РСА анализ облученных образцов показал, что после облучения структурно-фазовый состав не изменяется. Как и до облучения на дифрактограммах присутствуют рефлексы соединения TiMoN с ГЦК решеткой типа решетки NaCl (рис. 1).

Отличием дифрактограмм облученных образцов от необлученных состоит в уширении линий, обусловленном присутствием имплантированных ионов и созданных облучением дефектов.

Измерения толщины и состава облученных покрытий с помощью POP метода показал, что толщина покрытия уменьшается незначительно, ~ 100 нм, и в покрытии фиксируется наличие криптона (см. табл. 1). Это согласуется с оценками изменения толщины покрытия, проведенными с использованием коэффициента распыления поверхности, рассчитанным по программе SRIM ($K_p \sim 4$ ат/ион). Для флюенса $\Phi = 1 \times 10^{17}$ см⁻² оценки толщины распыленного слоя дает значение ~ 60 нм, что согласуется с экспериментальным значением 100 нм.

Эффект распыления поверхности при облучении ионами Kr с энергией 280 кэВ подтверждается данными РЭМ и СЭМ (см. рис. 2 в, г). Облучение ведет к ионному травлению поверхности, наиболее ярко проявляющемуся при больших флюенсах (см. рис. 2г).

Измерения твердости облученных покрытий показали, что наблюдается уменьшение твердости после облучения ионами криптона, причем твердость покрытия снижается с ростом флюенса облучения (табл. 2). Это связано с имплантацией тяжелых ионов в покрытие и «разрыхлением» структуры покрытия за счет радиационных дефектов, образующихся за счет взаимодействия бомбардирующих ионов с атомами покрытия.

Коррозионная стойкость облученных ионами криптона покрытий TiMoN также снижается по сравнению с необлученными. Причем, с увеличением флюенса ионов криптона наблюдается уменьшение коррозионной стойкости (см. табл. 3). Но, при этом, коррозионная стойкость облученных покрытий на три порядка превышает коррозионную стойкость необлученной стали 12X18H10T.

Проведенные исследования структуры и свойств покрытий TiMoN показали, что облучение низкоэнергетическими ионами криптона приводит

к распылению поверхности, а также деградации свойств покрытия, например, таких как твердость и коррозионная стойкость. Однако механические свойства и коррозионная стойкость этих покрытий, облученных ионами криптона с энергией 280 кэВ до флюенса 1×10^{17} см⁻², превосходит эти же характеристики даже необлученной стали 12X18H10T. Следовательно, покрытия TiMoN могут рассматриваться как материал для защиты конструкционных материалов от облучения.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Методом вакуумной конденсации с ионной бомбардировкой синтезированы покрытия TiMoN на аустенитной стали 2X18H10T. Механические свойства синтезированных покрытий существенно превосходят свойства стали 2X18H10T.
- Облучение ионами криптона с энергией 280 кэВ приводит к снижению твердости и коррозионной стойкости покрытий. Деградация механических свойств покрытий растет с увеличением флюенса ионов. При этом, механические свойства покрытий многократно превышают механические свойства даже необлученной конструкционной стали 12X18H10T.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 2728ГФЗ Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Список литературы

1. Uglov V.V., Rusalski D.P., Zlotski S.V., Sevriuk A.V., Abadias G., Kislitsin S.B., Kadyrzhanov K.K., Gorlachev I.D., Dub S.N. Stability of Ti-Zr-N coatings under Xe-ion irradiation // Surface & Coatings Technologies. 2010. V. 204. P. 2095-2098.
2. Kislitsin S., Gorlachev I., Uglov V. Surface Structure of Cr0.5Ti0.5N coating after heavy ions irradiation and annealing. // Structural Materials for Innovative Nuclear System (SMINS-3). Workshop Proceedings, Eds. OECD. 2015. P. 266-279.

EFFECTS OF LOW-ENERGY KRYPTON IONS IMPACT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF TiMoN COATINGS ON C0.12Cr18Ni10Ti STEEL

S.B.Kislitsin¹), V.V. Uglov²), I.D. Gorlachev¹), I.A. Ivanov¹), A.S. Larionov¹)

¹Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of Republic Kazakhstan, Ibragimov Str.1, Alma-Ata, 050032, Kazakhstan, skislitsin@inp.kz

²Belarusian State University, Nezavisimosti ave., 4, Minsk, 220030, Belarus, uglov@bsu.by

Effects of irradiation with low-energy krypton ions on the structure and mechanical properties of the TiMoN coatings on 12Cr18Ni10Ti steel substrate are studied. Mechanical properties of the TiMoN coatings synthesized by vacuum by vacuum arc deposition with ion bombardment significantly superior to those of steel 12X18H10T. It is shown that irradiation of krypton ions with energy of 280 keV leads to degradation of hardness and corrosion resistance of the coatings. At the same time the mechanical properties of the coatings irradiated by low-energy krypton ions up to fluence of 10^{17} cm⁻² are still significantly superior to those of unirradiated steel 12X18H10T.