

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ Zr-ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ АЗОТА, ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ

Е.Д.Волков, В.И.Коваленко, В.Г.Маринин

г.Харьков, ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

В работе получены данные по эрозии покрытий при воздействии водородной плазмы ВЧ разряда, создаваемой в торсатроне «Ураган-3М» в процессе разрядной очистки поверхностей. Исследовано изменение микротвердости, шероховатости, скорости разрушения при воздействии кавитации. Методом Оже-спектроскопии определено содержание в покрытиях циркония, азота, углерода, кислорода.

В связи с разработкой перспективных термоядерных устройств одной из важных задач является выбор материала для изготовления различных узлов вакуумной камеры реактора и ее первой стенки. При этом конструкционный материал должен обладать малым значением произведения суммарной эрозии материала за счет взаимодействия с плазмой на атомный номер. Одним из возможных путей решения этой задачи является создание покрытий, которые могут выполнять функцию защиты поверхности первой стенки или защиты от проникновения трития сквозь стенки бланкета. Исследованию этих вопросов посвящен ряд работ. Так, в работе [1] исследованы покрытия TiC, TiN на TiC, Cr+Mn окислы и др.

В данной работе исследовано изменение свойств ионно-плазменных покрытий на основе циркония, полученных из плазмы вакуумного дугового разряда при различном давлении азота до и после их облучения в пристеночной водородной плазме торсатрона «Ураган-3М».

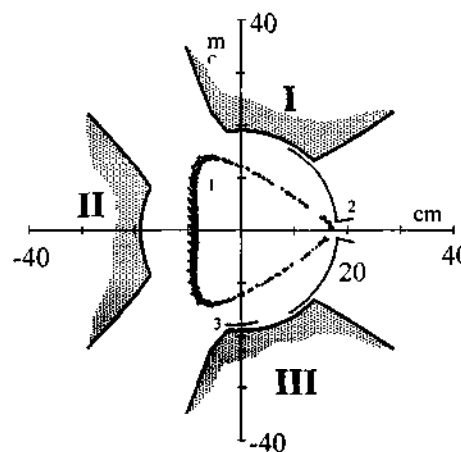
Покрытия получены на установке, аналогичной описанной в работе [2]. Осаждение проводили из эрозионной плазмы, генерируемой катодом из кальцийтермического циркония при дуговом разряде в разреженной атмосфере азота. Плазма, создаваемая катодом, проходила вдоль плазмоведа, состоящего из цилиндрического анода, на котором размещены катушки, формирующие магнитное поле, и конденсировалась на поверхности образцов, установленных на расстоянии 250 мм от катода. Образцы изготовлены из нержавеющей стали 1X18H10T следующих

размеров: длина – 50 мм, ширина – 15 мм, толщина – 1 мм. Шероховатость их поверхности (R_a) после шлифовки и полировки – около 0,16 мкм. Перед осаждением покрытий проводили очистку поверхности образцов ионами циркония при подаче отрицательного потенциала на образец 1 кВ. Остаточное давление в вакуумной камере $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па. Откачку проводили диффузионным паромасляным насосом без применения азотных ловушек. После достижения давления в вакуумной камере $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па производили с помощью игольчатого натекавателя напуск реакционного газа (азота) до нужного исходного давления, которое изменяли от $1,33 \cdot 10^{-2}$ до 1,33 Па. Ток дугового разряда – 115...120 А. При осаждении покрытий на образец подавали отрицательный потенциал, равный 100 В, температура осаждения покрытий 770...870 К. Полученные покрытия имели толщину 8...20 мкм. Микротвердость покрытий измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,49 Н. В этом случае, как отмечается в ряде работ, не происходит продавливания покрытий при толщине более 8 мкм. Разрушение покрытий при кавитационном воздействии измеряли на установке с магнитоотрицательным преобразователем, который соединяется электрически с генератором ультразвуковых колебаний и механически с излучателем экспоненциального профиля. При включении генератора под торцом излучателя создается кавитационная область, воздействующая на исследуемый образец, расположенный на расстоянии 0,5 мм от торца. Амплитуда колебаний торца концентратора – (30 ± 2) мкм, частота – 20 кГц. Определение ве-

личины разрушения проводили по весовым потерям в зависимости от времени воздействия кавитации. Точность измерения весовых потерь 0,015 мг. С учетом экспериментальных данных строили кинетические кривые. Скорость разрушения покрытий определяли по углу наклона касательной к кинетической кривой разрушения. Шероховатость покрытий измеряли на профилометре А-II модели 283. Эрозию образцов определяли по изменению веса после воздействия плазмы. Методом Оже-спектроскопии в покрытии определяли атомное содержание циркония, азота, углерода, кислорода. Эксперименты по облучению проводили, размещая образцы на поверхности кожухов обмотки, создающей магнитное поле и расположенной внутри вакуумной камеры торсатрона «Ураган-3М» (рис.1).

Размер образцов 15x15 мм². Облучение образцов проводилось в режиме очистки вакуумных поверхностей водородной плазмой ВЧ разряда в соответствии с процедурой, разработанной ранее [3]. Рабочие параметры установки следующие: давление водорода – $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па, плотность электронов – $1 \cdot 10^{12}$ см⁻³, температура электронов – 10...15 эВ, магнитное поле – 0,035 Т. Длительность плазменного импульса – 50 мс, частота импульсов – 0,2 Гц. Общая мощность, вводимая в разряд при частоте генератора 8,8 МГц, достигала 80 кВт. Исследования покрытий до их облучения в плазме показали, что шероховатость, микротвердость, скорость разрушения при воздействии кавитации зависят от величины давления азота в вакуумной камере, при котором формируются покрытия. С увеличением давления от $2,6 \cdot 10^{-3}$ Па наблюдается рост микротвердости покрытий. При давлении $4 \dots 5 \cdot 10^{-2}$ Па микротвердость принимает значение ~33 ГПа, а затем с увеличением давления до $5 \dots 6 \cdot 10^{-1}$ Па микротвердость уменьшается. Микротвердость имеет различные значения для одного и того же покрытия при измерении на поперечном шлифе и на поверхности. Так, микротвердость покрытия, полученного при давлении азота $4 \cdot 10^{-1}$ Па, имеет, соответственно, значения 26 и 28,5 ГПа. Измере-

ние микротвердости на поверхности покрытий после их взаимодействия с плазмой, несмотря на изменение вида поверхности, не дает значений, отличных от значений до облучения.



Р и с . 1 . Схема расположения образцов в торсатроне «Ураган-3М»:

I, II, III-полюса винтовой обмотки, в кожухах из нержавеющей стали 1X18H10T; 1 – сечение плазменного шнура; 2 – ВЧ антенна с TiN-покрытием; 3 – место расположения образцов.

Шероховатость поверхности покрытий после облучения возрастает на 20...50% в зависимости от давления азота и только для покрытий, полученных при давлениях $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па и $1,6 \cdot 10^{-1}$ Па, снижается, соответственно, на 15 и 60%. Скорость разрушения покрытий при воздействии кавитации, как показали исследования, результаты которых представлены в табл.1, взаимосвязана с микротвердостью.

Таблица 1

Микротвердость, ГПа	22,8	21	29,5	28,5	28,2	37,1
Скорость разрушения, мг/ч	0,26	0,18	0,395	0,34	0,33	0,45

Эта взаимосвязь с достаточным приближением может быть представлена аналитическим выражением

$$g = 1,98 \cdot H^2 e^{10^4 H^2},$$

где микротвердость (Н) выражена в ГПа. При облучении образцов имеет место увеличение их стойкости к воздействию кавитации. Экспериментальные данные по изменению скорости разрушения покрытий, представленные в табл. 2, показывают, что стойкость к воздействию кавитации образцов после облучения возрастает на 15...17%.

Таблица 2

Р, Па	Скорость разрушения, θ , мг/ч	
	до облучения	после облучения
$1,33 \cdot 10^{-2}$	0,3	0,26
$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,4	0,34

Р – давление азота, при котором получено покрытие.

Исследования интегральной эрозии покрытий, проведенные гравиметрическим методом, показали, что только у двух образцов наблюдается уменьшение веса за счет эрозии, обусловленной падающими частицами, а у остальных образцов покрытий имеет место возрастание веса. Результаты измерений представлены в табл. 3.

Таблица 3

Р, Па	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$	$1,33$
Δm , мг	-0,44	+0,07	+0,36	+0,12	-0,07	+0,4

Р – давление азота, при котором получено покрытие.

Данные таблицы указывают на некоторую особенность во взаимодействии покрытий с налетающими частицами. Ее существование подтверждает также изменение цвета покрытий. До облучения цвет покрытий в зависимости от давления азота, при котором они получены, изменялся от серого с металлическим блеском ($2,66 \cdot 10^{-3}$ Па) до лимонно-желтого с золотистым оттенком (1,33 Па). После облучения цвет покрытий изменился. Слабо фиолетовый оттенок имели покрытия, полученные при $P=6,6 \cdot 10^{-2}$ Па, но с ростом Р цвет изменялся до темно-фиолетового ($P=1,33$ Па). Если покрытия получены при давлениях ниже $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па, их цвет не изменялся после облучения. Для этих же покрытий характерно увеличение шероховатости на

величину ~50% и уменьшение веса за счет эрозии. В результате травления ионами аргона образцов, у которых изменился цвет после облучения, была определена толщина слоя, определяющего цвет покрытия. Максимальная толщина этого слоя ~200 Å. После травливания этого слоя цвет покрытия становился таким же, как и до облучения, что свидетельствует о протекании в этом слое (вблизи поверхности) сложных физико-химических процессов.

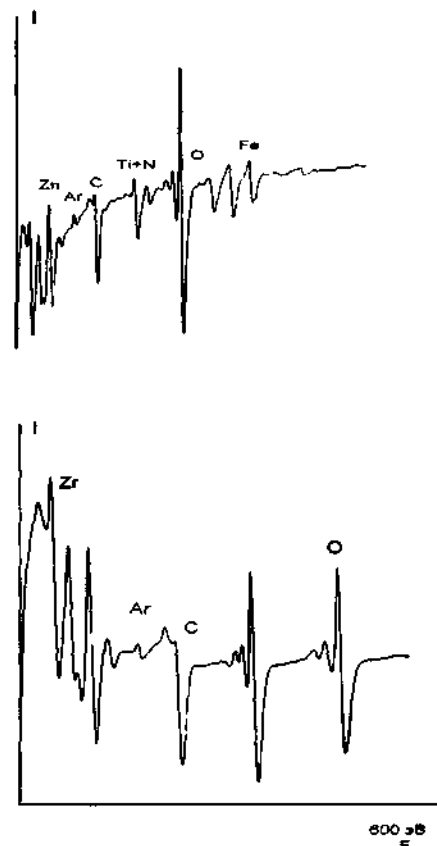


Рис. 2. Оже-спектры покрытия после снятия слоя толщиной 50 Å: до облучения (а), после облучения (б).

Результаты исследований покрытий методом оже-спектроскопии указывают на сильную искаженность оже-пиков циркония как у образцов до облучения, так и после облучения, что свидетельствует об изменении электронных состояний по сравнению с изолированными атомами. Оже-спектры до облучения и после облучения покрытия, полученного при давлении $4 \cdot 10^{-1}$ Па, представлены на рис. 2.

Видно, что в покрытии до облучения кроме циркония и азота в значительном количестве присутствуют углерод и кислород (С ~15 ат%, О₂ ~10 ат%). После облучения на поверхности присутствует определенное количество титана, железа, никеля.

Количество этих примесей уменьшается с увеличением толщины стравливаемого слоя, и на глубине несколько большей 150 Å становится очень малым, а концентрация остальных элементов принимает такое же значение, как и в образце до облучения. Аналогичные результаты для покрытия, полученного при давлении азота $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па, представлены в табл. 4, после стравливания 100 Å слоя.

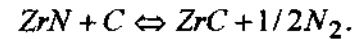
Для покрытий, полученных при давлении азота менее $1 \dots 2 \cdot 10^{-2}$ Па, концентрация элементов практически не изменяется при воздействии облучения.

Таблица 4

Элемент	Концентрация, ат%				
	Zr	N	C	O	Ti, Fe
до облуч.	38	38	14	10	нет
после облуч.	37,7	36,2	15	10,8	есть

Полученные результаты, возможно, обусловлены частичным взаимодействием свободного углерода, находящегося на поверх-

ности покрытия с нитридом циркония по реакции



Эта реакция согласно термодинамическим расчетам имеет место при температуре выше 1270 К, но в условиях облучения она может быть радиационно-стимулированной и проходить при значительно более низких температурах с заметной скоростью. В результате реакции возможно образование твердого раствора ZrC-ZrN. Еще одной возможностью является взаимодействие ионов титана и железа с углеродом с образованием соответствующих карбидов и твердых растворов, при этом покрытия, полученные при давлениях менее $1 \dots 2 \cdot 10^{-2}$ Па, представляющие собой твердые растворы С, N, О в Zr, при облучении эродируют, в то время как другие увеличивают вес.

Библиографический список

1. Perujo A., Forcey K.S. Tritium permeation barriers for fusion technology. *Fusion Engineering and Design* 28 (1995) 252-257.
2. Аксенов И.И. и др. Влияние электронов плазмы вакуумной дуги на кинетику реакций синтеза нитридосодержащих покрытий //ЖТФ.- 1981.- Вып.2.- С.303-309.
3. Nazarov N.I. et al. Use of plasma to clean the surfaces in the Uragan-3 toratron. *Sov.J.Plasma Phys.*, 1987, v.13, N 12, p.871-871-873.

УДК 669.867.00

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ АЗОТА НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ПОКРЫТИЯ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМОГО ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ ПРИ НАЛИЧИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

В.М. Никитин, А.Я. Колпаков, О.А. Дручинина
г. Белгород, Белгородский государственный университет

Решение актуальных проблем разработки и внедрения энерго-ресурсосберегающих и экологически чистых технологий теснейшим образом связано с технологиями нанесения покрытий в вакууме. Данное направление интенсивно развивается в России и за рубежом.

Одним из широко распространенных методов модификации поверхности является вакуумно-дуговой метод нанесения по-

крытий нитрида титана [1]. Этому способствовала относительно простая технология нанесения покрытий, невысокая стоимость компонентов и, главное, высокие служебные характеристики наносимых покрытий [1÷4].

Покрытия на основе нитридов титана, получаемые данным методом, обладают высокой износостойкостью, химической пассивностью, поэтому обеспечивают надеж-