

ЭФФЕКТЫ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ TiAlN

С.В. Константинов¹⁾, Е. Wendler²⁾, Ф.Ф. Комаров¹⁾, В.А. Зайков³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем
им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь,
svkonstantinov@bsu.by, komarovF@bsu.by

²⁾Университет имени Ф. Шиллера, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Йена, Германия,
elke.wendler@uni-jena.de

³⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

Наноструктурированные покрытия TiAlN были сформированы методом реактивного магнетронного распыления. Проведено их облучение ионами Ar⁺ с энергией 200 кэВ в диапазоне флюенсов 1·10¹⁶–2·10¹⁷ ион/см². Исследовано изменение элементного состава покрытий методом спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия, структурно-фазового состояния методом рентгеноструктурного анализа, механических свойств методом наноиндентирования. Установлено, что облучение вызывает уменьшение среднего размера кристаллитов покрытий от 15 до 8 нм. Облучение ионами Ar⁺ с энергией 200 кэВ приводит к улучшению механических свойств наноструктурированных покрытий TiAlN до флюенса 1·10¹⁷ ион/см². Флюенс 2·10¹⁷ ион/см² является порогом радиационной стойкости покрытий TiAlN при облучении ионами Ar⁺ с энергией 200 кэВ.

Ключевые слова: наноструктурированные покрытия TiAlN; реактивное магнетронное распыление, ионное облучение; спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния; структурно-фазовое состояние; наноиндентирование.

EFFECTS OF ARGON ION IRRADIATION OF NANOSTRUCTURED TiAlN COATINGS

Stanislav Konstantinov¹⁾, Elke Wendler²⁾, Fadei Komarov¹⁾, Valeriy Zaikov³⁾

¹⁾Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, svkonstantinov@bsu.by, komarovF@bsu.by

²⁾Friedrich-Schiller-Universität, Max-Wien-Platz 1, Jena D-07743, Germany,
elke.wendler@uni-jena.de

³⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus

Nanostructured TiAlN coatings were formed by reactive magnetron sputtering. They were irradiated with 200 keV Ar⁺ ions in the fluence range 1·10¹⁶–2·10¹⁷ ion/cm². Changes in the elemental composition of coatings were studied by Rutherford backscattering spectrometry of helium ions, the structural-phase state by X-ray structural analysis, and mechanical properties by nanoindentation. It was found that irradiation causes a decrease in the average size of the crystallites of the coatings from 15 to 8 nm. It was found that irradiation with 200 keV Ar⁺ ions leads to an improvement in the mechanical properties of nanostructured TiAlN coatings up to a fluence of 1·10¹⁷ ion/cm². A fluence of 2·10¹⁷ ion/cm² is the threshold for the radiation resistance of TiAlN coatings when irradiated with Ar⁺ ions with an energy of 200 keV.

Keywords: nanostructured TiAlN coatings; reactive magnetron sputtering, ion irradiation; Rutherford backscatter spectrometry; structural phase state; nanoindentation.

Введение

В настоящее время в связи с развитием космической отрасли и ядерной энергетики, разработка новых радиационно-стойких материалов и покрытий становится актуальной [1, 2]. В последние годы в

литературе широко обсуждается влияние наноструктурирования материалов на их радиационную стойкость [2]. Утверждается, что наноструктурированный материал имеет большую устойчивость к ионизирующему излучению, чем микроструктури-

рованный, из-за большой интегральной протяженности границ кристаллитов, которые действуют как стоки для радиационно-индуцированных дефектов [3]. Способность аннигилировать радиационные дефекты на интерфейсах работает как эффект «самовосстановления» материала [4-5]. В некоторых исследованиях было показано, что нитриды переходных металлов, такие как TiN, ZrN, MoN, NbN и др., могут выдерживать большие флюенсы облучения без разрушения [6-7]. Было показано, что нитрид титана TiN может быть использован в качестве покрытия оболочек ТВЭЛов из циркалоя [7]. В то же время, наши предыдущие работы показали большие перспективы и востребованность покрытий TiN, TiAlN и других при облучении ионами He⁺ 500 кэВ в диапазоне флюенсов от $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² [8]. Данное исследование посвящено изучению физических процессов и эффектов, происходящих в наноструктурированных покрытиях TiAlN при облучении высокими флюенсами ионов Ar⁺ с энергией 200 кэВ.

Материалы и методы исследования

Исследования были проведены на образцах покрытий TiAlN, сформированных на подложках из нержавеющей стали 12X18H10T и монокристаллического кремния методом реактивного магнетронного распыления.

Нанесение покрытий TiAlN методом реактивного магнетронного распыления производилось на модернизированной установке УВН 2М, оснащенной модульным комплексом управления расходом газов (МКУРГ) [9] с использованием композитной мишени TiAl.

Облучение полученных покрытий TiAlN проводилось ионами Ar⁺ с энергией 200 кэВ флюенсами $1 \cdot 10^{16}$ ион/см², $2,5 \cdot 10^{16}$ ион/см², $5 \cdot 10^{16}$ ион/см², $1 \cdot 10^{17}$ ион/см², $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² на ускорителе ионов РОМЕО Йенского университета им. Фридриха Шиллера, Германия [1]. Все облучения проводились при комнатной температуре. Теоретические расчеты па-

раметров облучения выполнены методом Монте-Карло с использованием программы SRIM [10]. Элементный состав исходного и облученного покрытий TiAlN был исследован методом спектрометрии резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов He⁺ с энергией 2.53 МэВ и 4.53 МэВ на ионном ускорителе JULIA Йенского университета им. Фридриха Шиллера, Германия [1]. Угол обратного рассеяния составлял 168°, разрешение детектора 15 кэВ.

Исследование структурно-фазового состояния покрытий TiAlN в исходном состоянии и после облучения осуществлялось на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном кобальтовом (CoK_α) излучении при напряжении 28 кВ и анодном токе 14 мА. Измерения твердости покрытий производились методом наноиндентирования по методике Оливера и Фарра [11]. Был использован прибор Nano Hardness Tester (NHT2) фирмы CSM Instruments (Швейцария) с алмазным индентором Берковича. Измерения и построения кривых нагрузки-разгрузки осуществлялись при максимальной нагрузке на индентор 0.05-0.1 Н.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлен спектр резерфордского обратного рассеяния ионов гелия с энергией 2.53 МэВ [1] от исходного покрытия TiAlN. По результатам анализа данного спектра в составе покрытий не обнаружено кислорода, что подтверждает высокое качество сформированных покрытий. В то же время в составе покрытий кроме 27 ат % Al, 21 ат% Ti и 50.4 ат. % N обнаружено содержание 1.6 % Cu. Это означает, что покрытие сформировано в стехиометрическом состоянии. Добавление меди в малой концентрации в состав покрытия приводит к его наноструктурированию в силу того, что медь сегрегируется по границам кристаллитов и предотвращает их рост.

На рис. 2 представлены профили кон-

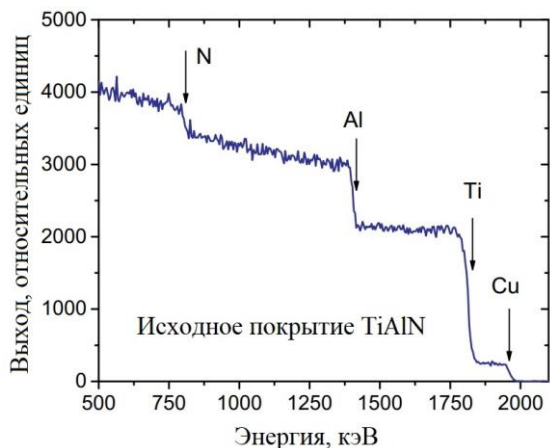


Рис. 1. Спектр резерфордского обратного рассеяния ионов гелия с энергией 2.53 МэВ от исходного покрытия TiAlN
 Fig. 1. Spectrum of Rutherford backscattering of helium ions with an energy of 2.53 MeV from the initial TiAlN coating

центрации аргона в покрытиях TiAlN после облучения с различными флюенсами [1] и смоделированные в программном комплексе SRIM [10] распределения (пунктирными линиями). Установлено, что облучение вызывает селективное распыление азота из покрытий с увеличением относительной концентрации атомов Ti, Al и Cu. Установленная методом POP концентрация внедренного аргона достигает 7 ат. % при флюенсе $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² и 8 ат. % при флюенсе $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Исходя из анализа методом POP установлено, что распределение элементов в покрытиях TiAlN остается практически гомогенным после облучения, однако, пропорционально уменьшается в области локализации концентрации внедренного аргона.

Важно отметить хорошее согласие теоретически рассчитанных и экспериментально полученных концентраций внедренного аргона. Установлено, что концентрация аргона в покрытиях остается неизменной как минимум в течение 7 месяцев после имплантации аргона, о чем свидетельствуют наши проведенные исследования [1].

На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы от покрытий TiAlN, нанесенных на подложки из нержавеющей стали 12X18Н10Т до и после облучения

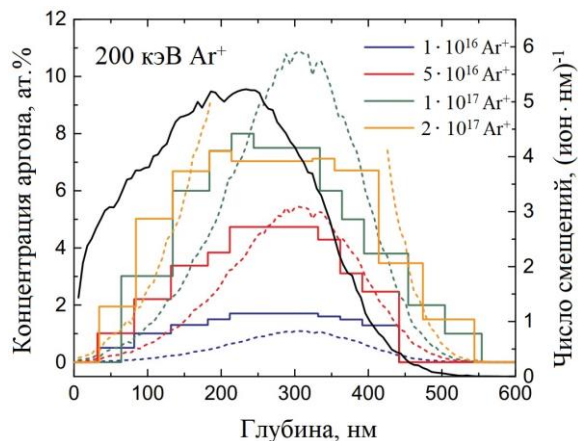


Рис. 2. Концентрационные профили внедренного с различными флюенсами аргона в покрытия TiAlN и зависимость числа первично выбитых атомов. Сплошные линии построены по результатам POP, пунктирные линии рассчитаны по SRIM
 Fig. 2. Concentration profiles of argon embedded with different fluences into TiAlN coatings and the dependence of the number of primary knocked-out atoms. Solid lines are based on RBS results, dotted lines are based on SRIM

ионами аргона Ar^+ с энергией 200 кэВ и флюенсами $2.5 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Так как рентгеновские лучи проникают на глубину образцов большую, чем толщина покрытий, зафиксированы рефлексы $\gamma\text{-Fe}$, Fe_3C от упрочненных химико-термической обработкой стальных подложек [12]. Обнаружено, что покрытие TiAlN представляет собой однофазный твердый раствор на основе кристаллической ГЦК решетки типа NaCl. Рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера средний размер кристаллитов исходного покрытия составил величину 15 ± 2 нм. После облучения в диапазоне флюенсов от $2.5 \cdot 10^{16}$ ион/см² до $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² не обнаружено сегрегации твердого раствора (Ti, Al)N покрытий. При флюенсе облучения $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² наблюдается небольшое разделение пика (Ti, Al)N 220. Это свидетельствует о начале спиnodальной фазовой сегрегации твердого раствора (Ti, Al)N на ГЦК TiN и гексагональный AlN.

Обнаружено уменьшение среднего размера кристаллитов покрытия от начального до величин (12 ± 2) нм после облучения с флюенсом $2.5 \cdot 10^{16}$ ион/см²,

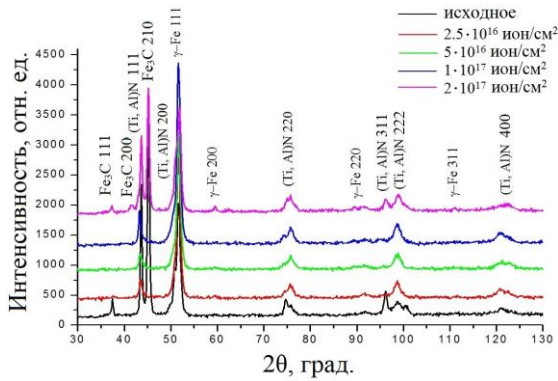


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы от покрытий TiAlN, нанесенный на подложки из нержавеющей стали 12X18H10T до и после облучения ионами аргона Ar^+ с энергией 200 кэВ и флюенсами $2.5 \cdot 10^{16}$ - $2 \cdot 10^{17}$ ион/см²

Fig. 3. X-ray diffraction patterns from TiAlN coatings deposited on 12Kh18N10T stainless steel substrates before and after irradiation with Ar^+ ions with an energy of 200 keV and fluences $2.5 \cdot 10^{16}$ - $2 \cdot 10^{17}$ ion/cm²

(10 ± 2) нм с флюенсом $5 \cdot 10^{16}$ ион/см², и (8 ± 2) нм с флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см². При флюенсе облучения $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² рассчитанный размер кристаллитов фазы TiN составил (20 ± 2) нм, а фазы AlN – (15 ± 2) нм. Однако при данном флюенсе присутствует еще фаза (Ti, Al)N, средний размер кристаллитов которой составил величину ($8-10 \pm 2$) нм. Подобная ситуация наблюдалась нами в предыдущих работах по облучению наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN, (Ti-HfZrVNb)N ионами He^+ с энергией 500 кэВ и флюенсами $5 \cdot 10^{16}$ ион/см²– $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² [5, 8].

На рис. 4 представлены зависимости механических характеристик покрытий TiAlN от флюенса облучения ионами аргона, построенные по результатам наноиндентирования. Установлено, что твердость покрытий растет с увеличением флюенса облучения до $1 \cdot 10^{17}$ ион/см². Дальнейшее увеличение флюенса до $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² приводит к уменьшению величины твердости. Такое изменение прочностных характеристик покрытий с увеличением флюенса объясняется уменьшением размера кристаллитов покрытия и последующим, при флюенсе $2 \cdot 10^{17}$ ион/см², началом распада твердого раствора (Ti, Al)N. Рассчитанное отношение H/E^* , характеризу-

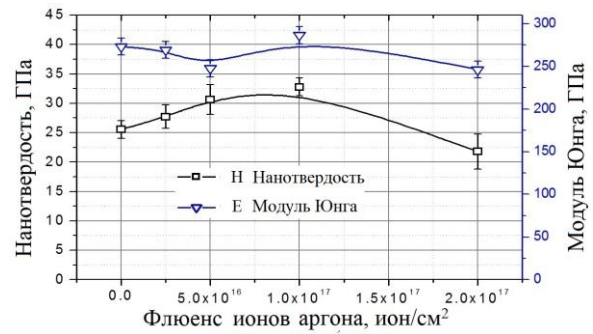


Рис. 4. Нанотвердость и модуль Юнга покрытий TiAlN как функция флюенса ионов аргона
 Fig. 4. Nanohardness and Young's modulus of TiAlN coatings as a function of argon ion fluence

ющее ударную вязкость покрытий [13], составило величину: 0.085 в исходном состоянии, 0.094 после облучения с флюенсом $2.5 \cdot 10^{16}$ ион/см², 0.113 с флюенсом $5 \cdot 10^{16}$ ион/см², 0.104 с флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² и 0.081 с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ ион/см². Как можно заметить, облучение вызывает улучшение комплекса механических характеристик покрытий до флюенса облучения $5 \cdot 10^{16}$ ион/см².

При флюенсе облучения $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² по-прежнему наблюдается высокая твердость, однако снижается ударная вязкость, характеризуемая отношением H/E^* . К тому же, флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² вызывает начало распада твердого раствора (Ti, Al)N и уменьшение твердости. Тем не менее, даже такой высокий флюенс не приводит к блистерингу или флекингу покрытий [1]. Таким образом, флюенс $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² облучения ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ может считаться пределом радиационной стойкости наноструктурированных покрытий TiAlN.

Закключение

Исследованы эффекты влияния облучения наноструктурированных покрытий TiAlN ионами Ar^+ 200 кэВ в диапазоне флюенсов $1 \cdot 10^{16}$ – $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² при комнатной температуре. При данных условиях обнаружен эффект селективного распыления азота из наноструктурированных покрытий TiAlN. Никаких существенных изменений структурно-фазового состояния покрытий не обнаружено до флюенса

$2 \cdot 10^{17}$ ион/см², при котором начинается спинодальный фазовый распад твердого раствора покрытий (Ti, Al)N. Зафиксировано уменьшение среднего размера кристаллитов покрытий после облучения с начального значения 15 ± 2 нм до (12 ± 2) нм после облучения с флюенсом $2.5 \cdot 10^{16}$ ион/см², (10 ± 2) нм с флюенсом $5 \cdot 10^{16}$ ион/см², и (8 ± 2) нм с флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Обнаружено, что облучение ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ приводит к улучшению механических свойств наноструктурированных покрытий TiAlN. Так, наилучшее сочетание свойств: $H = 30.6$ ГПа, $E = 248$ ГПа и отношение $H/E^* = 0.113$ получено при облучении с флюенсом $5 \cdot 10^{16}$ ион/см². Облучение с флюенсом $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² повышает твердость до $H = 32.8$ ГПа и снижает ударную вязкость покрытия до $H/E^* = 0.104$. При флюенсе $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² наблюдается снижение всех механических параметров покрытий и этот флюенс является пороговым по радиационной стойкости покрытий TiAlN при облучении ионами Ar^+ с энергией 200 кэВ.

Результаты свидетельствуют о ранее предложенном механизме, согласно которому поверхности зерен и границы раздела фаз в наноструктурированных покрытиях TiAlN реализуют эффективную рекомбинацию и аннигиляцию радиационно-индуцированных точечных дефектов. Наноструктурированные покрытия TiAlN обладают высокой стабильностью и радиационной стойкостью и имеют большие перспективы практического применения в качестве радиационно-стойких защитных покрытий для оболочек ТВЭЛов ядерных реакторов и в космической технике.

Библиографические ссылки/ References

1. Konstantinov S.V., Wendler E., Komarov F.F., Zaikov V.A. Radiation tolerance of nanostructured

- TiAlN coatings under Ar^+ ion irradiation. *Surface and Coatings Technology* 2020; 386: 125493.
2. Andrievski R.A. Behavior of radiation defects in Nanomaterials. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2011; 29: 54.
3. Shen T.D. Radiation tolerance in a nanostructure: is smaller better? *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* 2008; 266: 921-925.
4. Komarov F.F. Nano- and microstructuring of solids by swift heavy ions. *PhysicsUspekhi* 2017; 60: 435.
5. Konstantinov S.V., Komarov F.F. Effects of nitrogen selective sputtering and flaking of nanostructured coating TiN, TiAlN, TiAlYN, TiCrN, (TiHfZrVNb)N under helium ion irradiation. *Acta Phys. Pol. A* 2019; 136(2): 303-309.
6. Janse van Vuuren A., Skuratov V.A., Uglov V.V., Neethling J.H., Zlotski S.V. Radiation tolerance of nanostructured ZrN coatings against swift heavy ion irradiation. *J. Nucl. Mater.* 2013; 442: 507-511.
7. Khatkhatay F., Jiao L., Jian J., Zhang W., Jiao Z., Gan J., Zhang H., Zhang X., Wang H., Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water. *J. Nucl. Mater.* 2014; 451: 346-351.
8. 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. *Tech. Phys.* 2016; 61(5): 696-702.
9. Klimovich I.M., Kuleshov V.N., Zaikov V.A., Burmakov A.P., Komarov F.F., Lyudchik O.R. Gas flow control system in reactive magnetron sputtering technology. *Devices and Methods of Measurements* 2015; 6(2): 139-147.
10. Ziegler J.F., Biersack J.P. The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 1985.
11. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* 2004; 19(1): 3-20.
12. 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; 352-353: 92-101.
13. Leyland A., Matthews A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings. *Surface and Coatings Technology* 2004; 177-178: 317-324.