

МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЭЛЬНЫХ ТРУБОК ИЗ СПЛАВА Zr1Nb ПОСЛЕ ОСАЖДЕНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

В.А. Белоус, П.Н. Вьюгов, А.С. Куприн, С.А. Леонов, Г.И. Носов, В.Д. Овчаренко, Л.С. Ожигов, А.Г. Руденко, В.И. Савченко, Г.Н. Толмачева, В.М. Хороших
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
 Харьков, Украина*

E-mail: kuprin@kipt.kharkov.ua; тел/факс +38(057)335-61-05

Приведены результаты исследования влияния ионно-плазменных покрытий на механические свойства образцов из отрезков твэльных трубок циркониевого сплава Zr1Nb. Образцы подвергались испытаниям на растяжение после осаждения на них однослойных (TiN), многослойных (Ti+TiN)_x, (Zr+ZrN)_x и многокомпонентных наноструктурных TiAlN, TiAlSiN, TiAlYN-конденсатов. Результаты испытаний показали, что осаждение покрытий приводит к увеличению предела прочности σ_b на разрыв от 12 до 21 %, при практически неизменном условном пределе текучести $\sigma_{0,2}$. Показано, что плёнки толщиной ~ 5 мкм обладают высокой твёрдостью и прочностью. Максимальная твердость на поверхности образцов из сплава Zr1Nb (45 ГПа) получена после осаждения наноструктурного конденсата Ti_{177,9}Al_{19,2}Si_{2,7}N, а наибольшее увеличение σ_b соответствует образцам с покрытиями (Ti+TiN)_x.

ВВЕДЕНИЕ

Продление ресурса тепловыделяющих сборок (ТВС) и увеличение мощности ядерных реакторов требуют улучшения эксплуатационных характеристик циркониевых сплавов, используемых для изготовления твэлов. Перспективным в этом направлении является изменение состояния поверхности циркониевых изделий путём модификации или нанесения на них защитных покрытий, отличающихся по составу, структуре и свойствам от основного материала. Покрытия позволяют комплексно решать проблемы коррозии, наводороживания и увеличения прочности циркониевых изделий [1–3]. При выборе технологии создания барьерных слоев и их состава необходимо учитывать радиационные, тепловые, механические характеристики используемых материалов. Они должны иметь малое сечение захвата тепловых нейтронов, высокую коррозионную стойкость, термическую стабильность и механическую прочность. Таким требованиям во многом соответствуют нитридные покрытия на основе титана, которые имеют высокую адгезию к цирконию, достаточно большую термостойкость и пластичность, твердость и коррозионную стойкость [3]. Перспективно использовать композитные конденсаты (TiAlN) и наноструктурные покрытия с легирующими добавками Si, Y [4]. Наиболее предпочтительными при использовании в экстремальных условиях являются многокомпонентные и многослойные наноструктурные покрытия, которые обладают уникальными свойствами [5].

Для снижения водородопроницаемости и повышения коррозионной стойкости покрытия должны обладать минимальной пористостью и достаточной толщиной. Так при осаждении конденсатов вакуумно-дуговым способом, который характеризует высокая адгезия пленок к подложке, покрытие из нитрида титана толщиной ~ 7...8 мкм,

полученное в прямом потоке, снижает водородопроницаемость на четыре порядка [6]. Нанесение покрытий из фильтрованной металлической плазмы вакуумной дуги позволяет существенно снизить их пористость при меньшей толщине. Ранее нами было показано [7], что наноструктурные покрытия TiAlSiN, TiAlYN, осаждённые с использованием фильтрации плазмы от макрочастиц, при толщине ~ 4 мкм в 2 раза увеличивают стойкость сплава Э110 к электрохимической коррозии в реакторной воде.

В настоящей работе исследовались механические характеристики образцов из сплава Zr1Nb с нанесенными на их поверхность различными покрытиями на основе титана из сепарированной плазмы вакуумно-дугового разряда.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

На образцы, изготовленные из отрезков твэльных трубок длиной 80 мм и диаметром 9,2 мм, осаждались бескапельные покрытия на установке типа «Булат-6» с использованием прямолинейных фильтров плазменных потоков [8].

Осаждались однослойные (TiN), многослойные (Ti+TiN)_x, (Zr+ZrN)_x и многокомпонентные наноструктурные TiAlN, TiAlSiN, TiAlYN-конденсаты. Многослойные покрытия были выполнены на основе чередующихся слоев чистых металлов (Ti, Zr) и их нитридов (TiN, ZrN) и содержали до 100 чередующихся слоев. Толщина покрытий составляла величину порядка 4...5 мкм. Температура образцов в режиме конденсации составляла ~ 400 °С. Токи вакуумной дуги изменялись в пределах 80...100 А. К образцам прикладывался отрицательный потенциал – 50...100 В. Давление реакционного газа азота составляло 0,4...0,6 Па.

Измерение нанотвёрдости (H) и модуля Юнга (E) осажденных конденсатов проводили с помощью Nanoindenter G200 на плоских полированных

образцах из сплава ZrNb, на которые покрытия осаждались одновременно с образцами в виде трубок в тех же условиях.

Образцы из твэльных трубок после осаждения ионно-плазменных покрытий подвергались испытаниям на растяжение на установках ИНСТРОН-5581 (рис. 1) и вакуумной машине 1246Р-2/2300.



Рис. 1. Общий вид установки ИНСТРОН-5581

Из полученных диаграмм растяжения при скорости 1 мм/мин определялись предел прочности σ_b , условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, общее δ_5 и относительное равномерное δ_p удлинения. Испытания проводились при температуре 20 и 350 °С. С помощью измерения резонансной частоты при изгибных колебаниях на установке ИВТ-3 определялся модуль упругости образцов с осажденными покрытиями $E = C \times f^2$, где f – резонансная частота изгибных колебаний, а C – константа [9]. Также оценивался показатель степени деформационного упрочнения n .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены результаты наноиндентирования исследуемых покрытий. Ионно-плазменные покрытия толщиной $d \sim 5$ мкм обладают высокими значениями твердости (Н) и Н/Е – «индекса пластичности», который определяет износостойкость материала [10].

Максимальная твердость (45 ГПа) и Н/Е (0,106) получены на образцах из сплава ZrNb с наноструктурным покрытием $Ti_{77,9}Al_{19,2}Si_{2,7}N$. По величине «индекса пластичности» все полученные покрытия превосходят исходный материал в 3–4 раза, что свидетельствует об их повышенной эрозионной стойкости. Наиболее износостойкими в этом отношении являются многокомпонентные и многослойные Zr/ZrN-конденсаты.

Наблюдаемый рост твердости и износостойкости у этих покрытий связан с увеличением количества границ в общем объеме пленки как между нанозернами у многокомпонентных, так и между слоями Zr/ZrN, что ведет к торможению дислокаций и увеличению прочности.

Состав, толщина, твердость, модуль Юнга и Н/Е покрытий

Состав, ат. %	Толщина, мкм	Н, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Н/Е
Без покрытия	–	2,8	110	0,025
TiN	5	31	438	0,07
$(Ti+TiN)_x$	5	29	380	0,076
$(Zr+ZrN)_x$	5	27	280	0,096
$Ti_{67}Al_{33}N$	4	32	341	0,094
$Ti_{68,4}Al_{31,1}Y_{0,5}N$	5	33	352	0,094
$Ti_{77,9}Al_{19,2}Si_{2,7}N$	4	45	425	0,106

На рис. 2, 3 показана зависимость предела прочности σ_b и условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ образцов, испытанных на растяжение при 20 и 350 °С, от типа ионно-плазменных покрытий.

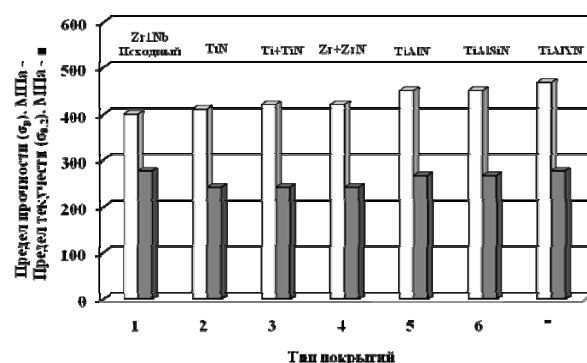


Рис. 2. Зависимость предела прочности σ_b (□) и условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ (■) от типа покрытий: 1 – исходный образец; 2 – TiN; 3 – $(Ti+TiN)_x$; 4 – $(Zr+ZrN)_x$; 5 – TiAlN; 6 – TiAlSiN; 7 – TiAlYn. Температура испытаний 20 °С

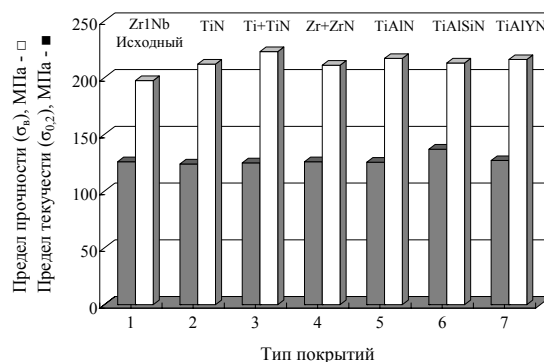


Рис. 3. Зависимость предела прочности σ_b (□) и условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ (■) от типа покрытий: 1 – исходный образец; 2 – TiN; 3 – $(Ti+TiN)_x$; 4 – $(Zr+ZrN)_x$; 5 – TiAlN; 6 – TiAlSiN; 7 – TiAlYn. Температура испытаний 350 °С

Как видно из диаграмм, осаждение упрочняющих ионно-плазменных покрытий всех исследованных составов на образцы из твэльных трубок приводит к улучшению их объемных механических характеристик. Так предел прочности σ_b на разрыв при 20 °С увеличивается от 2,5 до 17 %, а при 350 °С – от 12 до 21 %. Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ остаётся практически неизменным и

только для покрытия $Ti_{77,9}Al_{19,2}Si_{2,7}N$ возрастает на 9 %. Незначительно растет объемный модуль упругости (на 0.6 %)

На рис. 4 показаны зависимости общего удлинения образцов δ_5 при испытаниях на растяжение от типа ионно-плазменных покрытий при температуре 350 °С.

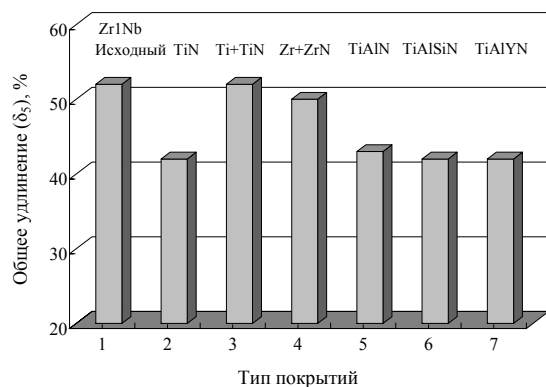


Рис. 4. Зависимость общего удлинения образцов δ_5 от вида покрытий: 1 – исходный образец; 2 – TiN; 3 – $(Ti+TiN)_x$; 4 – $(Zr+ZrN)_x$; 5 – TiAlN; 6 – TiAlSiN; 7 – TiAlYN. Температура испытаний 350 °С

Из рисунка следует, что пластичность образцов с многослойными покрытиями $(Ti+TiN)_x$, $(Zr+ZrN)_x$ осталась практически неизменной при сохранении высоких прочностных характеристик (см. рис. 3). Многослойные системы более пластичны, так как слои из чистых металлов Zr и Ti обеспечивают снижение внутренних напряжений, хорошую адгезию между подложкой и слоями. Для остальных покрытий δ_5 незначительно уменьшается. Относительное равномерное удлинение δ_p для всех типов покрытий остаётся на уровне (22 ± 2) % при обеих температурах испытаний, что свидетельствует о стабильности исследуемых материалов. Показатель степени деформационного упрочнения находится на уровне $n = 0,2$. Он может быть использован для определения работоспособности оболочек твэлов при изучении критической деформации потери пластической устойчивости из соотношения $\epsilon_0 = n/2$, где ϵ_0 – окружная деформация [11].

Результаты по изменению механических свойств образцов с покрытиями могут быть объяснены в рамках подхода, предложенного авторами работы [12], заключающегося в том, что наноструктурирование поверхности и нанесение наноструктурных покрытий приводят к увеличению макромеханических свойств всего материала в целом.

С другой стороны, в работе [13] обнаружено, что облучение поверхности трубки из сплава Zr1Nb ионами гелия с энергией 2 кэВ вызывает переориентацию зерен, подобную происходящей при полной рекристаллизации. Это свидетельствует, по мнению авторов, о распространении в теле оболочки трубы упругих волн, возникающих в поверхностном слое при торможении ионов, т. е. в определенных режимах обработки ионами происходят структурные изменения по всей глубине

стенки трубки, которые меняют механические свойства образцов. При использовании вакуумно-дугового способа для нанесения покрытий поверхность деталей, как правило, подвергается предварительной обработке потоками металлических ионов с энергией $\sim 1...2$ кэВ и сопровождается в процессе осаждения бомбардировкой ионами более низких энергий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осаждение покрытий из сепарированной плазмы вакуумной дуги на образцы из сплава Zr1Nb существенным образом улучшает механические характеристики материала. Все исследованные покрытия обладают высокой твердостью и повышенной износостойкостью, так как величина Н/Е в 3-4 раза выше, чем у исходного материала.

Наряду с поверхностным упрочнением материала нанесение покрытий приводит к повышению объёмно-прочностных свойств трубок. Так предел прочности в зависимости от типа покрытий растёт в пределах 9...22 % при незначительном изменении пластичности.

Среди исследованных конденсатов можно выделить многослойные и многокомпонентные наноструктурные покрытия, которые наряду с высокими прочностными характеристиками, обладают, как известно, повышенной коррозионной стойкостью, термостойкостью и устойчивостью по отношению к водороду.

Таким образом, нанесение вакуумно-дуговым способом покрытий на основе нитрида титана является перспективным методом защиты конструкционного материала из сплава Zr1Nb для продления срока службы ТВС в целом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. J.H. Sung, T.H. Kim, S.S. Kim. Fretting damage of TiN coated zircaloy-4 tube // *Wear*. 2001, v. 250, №1-12, p. 658-664.
2. U. Wiklund, P. Hedenqvist, S. Hogmark, B. Stridh, M. Arbell. Multilayer coatings as corrosion protection of Zircaloy // *Surface and Coatings Technology*. 1996, v. 86-87, part 2, p. 530-534.
3. С.В. Иванова, Э.М. Глаговский, И.А. Хазов, В.К. Орлов, И.А. Шлёпов, К.Н. Никитин, Ю.В. Дубровский, Е.А. Денисов. Модификация поверхности циркониевых компонентов ТВС реакторов на тепловых нейтронах с целью повышения их эксплуатационных свойств // *Физика и химия обработки материалов*. 2009, №3, с. 5-17.
4. S. PalDey, S.C. Deevi. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review // *Materials Science and Engineering*. 2003, v. A342, p. 58-79.
5. S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvan-kova, J. Prochazka. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. 2005, v. 476, p. 1-29.
6. Г.П. Глазунов, Н.А. Косик, Е.Д. Волков, Н.С. Ломино, В.Д. Овчаренко. Влияние тонких покрытий нитрида титана на водопроницаемость палладия при низких давлениях // *Труды*

Украинского вакуумного общества. Киев, 1995, т. 1, с. 46-48.

7. В.А. Белоус, А.С. Куприн, В.Д. Овчаренко, Е.Н. Решетняк, М.Г. Холомеев, С.К. Голтвяница. Коррозионная стойкость многокомпонентных вакуумно-дуговых нитридных покрытий в реакторной воде // *Труды XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 10-15 сентября 2012, Алушта, Украина*, с. 333-334.

8. И.И. Аксёнов. *Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 212 с.

9. В.А. Латишенко. *Диагностика жесткости и прочности материалов*. Рига: «Зинатне», 1968, 319 с.

10. A. Leyland, A. Matthews. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior // *Wear*. 2000, v. 246, p. 1-11.

11. Т. Екобори. *Физика и механика разрушения и прочности твёрдых тел*. М.: «Металлургия», 1971, 264 с.

12. В.Е. Панин, В.П. Сергеев, А.В. Панин, Ю.И. Почивалов. Наноструктурирование поверхностных слоёв и нанесение наноструктурных покрытий – эффективный способ упрочнения современных конструкционных и инструментальных материалов // *Физика металлов и металлоредение*. 2007, т. 104, №6, с. 650-660.

13. Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова, М.М. Грехов, О.А. Крымская, В.И. Польский. Изменение текстуры и структуры в объеме оболочечных труб из Zr-сплавов при поверхностной ионно-плазменной обработке // *Труды XIX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 6-11.09.2010 г., Алушта, Крым*, с. 125-126.

Статья поступила в редакцию 11.12.2012 г.

МЕХАНИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕЛЬНИХ ТРУБОК ІЗ СПЛАВУ Zr1Nb ПІСЛЯ ОСАДЖЕННЯ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ

В.А. Білоус, П.М. В'югов, О.С. Купрін, С.О. Леонов, Г.І. Носов, В.Д. Овчаренко, Л.С. Ожигів, О.Г. Руденко, В.І. Савченко, Г.М. Толмачева, В.М. Хороших

Наведено результати дослідження впливу іонно-плазмових покриттів на механічні властивості зразків з відрізків твельних трубок цирконієвого сплаву Zr1Nb. Зразки піддавалися випробуванням на розтяг після осадження на них одношарових (TiN), багатшарових (Ti+TiN)_x, (Zr+ZrN)_x і багатокомпонентних наноструктурних TiAlN, TiAlSiN, TiAlYN-конденсатів. Результати випробувань показали, що осадження покриттів призводить до збільшення межі міцності σ_b на розрив від 12 до 21 %, при практично незмінній умовній межі плинності $\sigma_{0.2}$. Показано, що плівки товщиною ~ 5 мкм мають високу твердість і міцність. Максимальна твердість на поверхні зразків зі сплаву Zr1Nb (45 ГПа) отримана після осадження наноструктурного конденсату Ti_{77,9}Al_{19,2}Si_{2,7}N, а найбільше збільшення σ_b відповідає зразкам з покриттями (Ti+TiN)_x.

MECHANICAL CHARACTERISTICS OF Zr1Nb ALLOY TUBE AFTER DEPOSITION OF ION-PLASMA COATINGS

V.A. Belous, P.N. V'ygov, A.S. Kuprin, S.A. Leonov, G.I. Nosov, V.D. Ovcharenko, L.S. Ozhigov, A.G. Rudenko, V.T. Savchenko, G.N. Tolmacheva, V.M. Khoroshikh

The paper presents the results of studies of the effect of ion-plasma coatings on the mechanical properties of the Zr1Nb alloy tube segments. The samples were tested in tension after deposition single-layer (TiN), multilayer (Ti+TiN)_x, (Zr+ZrN)_x, and multicomponent nanostructured TiAlN, TiAlSiN, TiAlYN condensates. The test results showed that the deposition of coatings increases the tensile strength σ_b of 12 to 21 %, at a constant yield strength $\sigma_{0.2}$. It is shown that the film thickness of about 5 μ m have a high hardness and strength. Maximum hardness (45 GPa) on the surface of the Zr1Nb alloy is obtained after deposition of nanostructured condensate Ti_{77,9}Al_{19,2}Si_{2,7}N, and the greatest increase in σ_b corresponds for samples coated by (Ti+TiN)_x.