

PACS: 52.50.Dg, 52.77.Dq

PROTECTING COATINGS ON URANIUM

I.I. Aksenov, V.A. Belous*National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology**Academicheskaya St., 1, Kharkov, 61108, Ukraine**e mail: iaksenov.nsckipt@gmail.com*

Received October 17, 2014

The short state-of-the-art review of the published works, concerning problems of the surface protection of uranium and its alloys from corrosion, mainly, from atmospheric and hydride corrosion is given. Are considered physics and techniques of deposition of antirust coatings by condensation from metals and their alloys plasma, generated by the cathode spot of an arc in vacuum and in tenuous atmosphere of inert and chemically active gases. The analysis of protective properties of coatings of a various composition is carried out. The most effective anticorrosive types of coatings and methods of their formation are revealed.

KEYWORDS: uranium, surface protection, antirust coatings, arc in vacuum, plasma

ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ НА УРАНІ

І.І. Аксьонов, М.А. Білоус*Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"**вул. Академічна, 1, Харків, 61108, Україна*

Наведений короткий аналітичний огляд робіт, що торкаються проблеми поверхневого захисту урану та його сплавів від корозії, головним чином від атмосферної ш гідридної корозії. Розглянуто фізику й техніку осадження антикорозійних покриттів шляхом конденсації з плазми металів та їх сплавів, яка генерується катодною плямою електричної дуги у вакуумі та в атмосфері розріджених інертних і хімічно активних газів. Наведено аналіз захисних властивостей покриттів різного складу. Знайдено найбільш ефективні антикорозійні види покриттів та методи їх формування.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: уран, поверхневий захист, антикорозійні покриття, вакуумна дуга, плазма

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА УРАНЕ

И.И. Аксёнов, В.А. Белоус*Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт"**ул. Академическая, 1, Харьков 61108, Украина*

Приведен краткий аналитический обзор работ, касающихся проблемы поверхностной защиты урана и его сплавов от коррозии, главным образом, от атмосферной и гидридной. Рассмотрены физика и техника осаждения антикоррозионных покрытий путём конденсации из плазмы металлов и их сплавов, генерируемой катодным пятном дуги в вакууме и в разреженной атмосфере инертных и химически активных газов. Проведен анализ защитных свойств покрытий различного состава. Определены наиболее эффективные антикоррозионные виды покрытий и методы их формирования.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: уран, поверхностная защита, антикоррозионные покрытия, вакуумная дуга, плазма

Изучение возможности повышения коррозионной стойкости урана, его сплавов или соединений путем нанесения на них защитных покрытий представляет интерес с точки зрения использования ядерного топлива с максимально возможной для тепловыделяющей сборки (ТВС) теплоотдачей при соблюдении всех требований по устойчивости тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) к коррозии в теплоносителе [1]. С одной стороны, разработчики ТВЭЛов пытаются уменьшать толщину стенок твэльных трубок до минимально возможных значений. В предельном случае такой подход может быть реализован нанесением защитного покрытия непосредственно на модельные топливные элементы и определением минимальной толщины защитного слоя, обеспечивающего надежную защиту элементов. Естественно, что защитные свойства слоев (покрытий) в значительной степени зависят от состава последних, условий их нанесения, структурных факторов и последующих обработок [2]. С другой стороны, уран является одним из немногих металлов, обладающих сильным сродством к кислороду и, следовательно, интенсивно корродирующих даже в нормальных атмосферных условиях. Поэтому использование урана в качестве «защищаемого» материала существенно упрощает исследования разрабатываемых покрытий и сокращает объем испытаний их защитных свойств. Полученные результаты позволяют на их базе создавать процессы для обеспечения эффективной защиты не только урана, но и других конструкционных материалов.

Решение проблемы надежности, долговечности и качества деталей и узлов новой техники, особенно при их работе в сложных условиях эксплуатации (в водно-паровых смесях, при термоциклических нагрузках, при наличии в рабочей атмосфере атомарного или ионизованного водорода) в значительной мере зависит от коррозионной стойкости каждой из применяемых деталей. Над решением проблемы антикоррозионной защиты металлических узлов машин работают многие научные коллективы и затрачиваются огромные средства. Особенно остро эта проблема стоит в химической промышленности, на воздушном и наземном транспорте, в микроэлектронике, а также в ядерной энергетике, где широко применяется уран и его соединения,

использование которых в качестве ядерного топлива без защиты от разрушающего воздействия окружающей среды практически невозможно.

В мировой практике защиты конструкционных материалов наибольшее распространение получили защитные покрытия. Использование покрытий для защиты ядерных материалов, особенно в случае осаждения конденсатов на финишных операциях производства деталей, предъявляет очень жесткие требования к покрытиям, методам их осаждения и к оборудованию для реализации технологических процессов осаждения.

Требования к покрытию: надежная адгезия к основе, отсутствие сквозных пор, близость коэффициента температурного расширения (КТР) покрытия и основы, приемлемая микрокристаллическая структура, устойчивость материала покрытия к механическим воздействиям, коррозионная стойкость материала покрытия в том числе в паре с защищаемым топливом в условиях эксплуатации, низкая водородопроницаемость, стабильность свойств во времени и способность противостоять высоким температурам.

Требования к оборудованию и процессу: надежность в эксплуатации, простота обслуживания, приемлемая производительность, отсутствие вредных факторов при работе, экологическая чистота.

В топливных элементах уран подвергается воздействию высоких температур (400–700 °С) и при появлении дефектов в оболочке твэла может взаимодействовать с теплоносителем, что недопустимо.

Несмотря на большой объем проведенных исследований для повышения коррозионной стойкости урана, к настоящему времени нет комплексных обобщающих работ, посвященных путям, процессам и устройствам, позволяющим реально решить рассматриваемую проблему. Цель настоящей статьи – путём анализа имеющихся публикаций систематизировать накопившиеся данные и, в сочетании с большим объёмом результатов экспериментальных исследований Харьковского физико-технического института, по возможности, восполнить указанный пробел.

ПОВЕРХНОСТНАЯ АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА

Однокомпонентные покрытия

В практике защиты металлов от коррозии используют различные методы [3]: например, снижение агрессивности среды, регулирование величины электродного потенциала защищаемого металлического материала, увеличение химической стойкости самого рассматриваемого материала основы (всего его объема или только поверхности) или же предотвращение прямого контакта с агрессивной средой нанесением покрытий на поверхность металла.

Применение метода покрытий начинается с подбора наиболее подходящего материала покрытия. Ниже рассмотрены свойства некоторых материалов, широко применяемых для защитных покрытий и сильно различающихся коррозионной стойкостью.

Медь устойчива к воздействию морской воды, горячей и холодной пресной воды, деаэрированных растворов неокисляющих кислот и атмосферы. Некоторые легирующие добавки улучшают ее коррозионную стойкость, а также механические и некоторые физические характеристики (алюминиевая латунь, купроникель, алюминиевая бронза).

Алюминий обладает хорошей коррозионной стойкостью в атмосферных условиях и во многих других агрессивных средах, включая уксусную и азотную кислоты, атмосферу паров серы и сернистой кислоты. Алюминий легируют небольшими количествами других металлов, главным образом, для улучшения механических и некоторых других свойств. Например, сплавы Al-Mg и Al-Mn обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью, уступающей, однако, стойкости сплавов Al-Mn-Si и Al-Si. Наименее стойкими являются сплавы, содержащие Cu [3].

Никель устойчив к воздействию горячих и холодных щелочей, разбавленных неокисляющих органических и неорганических кислот, а также к воздействию атмосферы. Легирование медью улучшает его стойкость в восстановительных средах, а также к питтинговой коррозии в морской воде. При легировании хромом возрастает сопротивление к воздействию окислительных сред, а при легировании молибденом — к воздействию восстановительных сред, одновременно хромом и молибденом — улучшается стойкость и в восстановительных, и в окислительных средах. Однако никель неустойчив в атмосфере диоксида серы. Никель (как медь и титан) устойчив в атмосфере чистого водяного пара при температуре выше температуры кипения воды.

Титан – один из металлов, наиболее склонных к пассивации [4]. В этом отношении он уступает только танталу и ниобию. Коррозионная стойкость титана очень высока и может быть объяснена присутствием пассивирующей пленки гидратированного диоксида титана. Практически титан и его сплавы устойчивы во всех природных условиях – атмосфере, почве, пресной и морской воде, обладают высокой химической стойкостью во многих агрессивных химических средах. Пассивирующая пленка на титане устойчива к коррозии, в результате чего металл не поддается питтинговой коррозии в естественных средах. Характерная особенность пассивности титана выражается в относительно малой чувствительности пассивирующего слоя к активным ионам хлора. В отличие от молибдена и хрома титан не склонен к перепассивации, т. е. к потере пассивности и коррозионной стойкости в кислых растворах сильных окислителей или при сильной анодной поляризации. Хотя титан и является одним из наиболее легко пассивирующихся металлов, применением подходящего легирования в ряде случаев удается еще более улучшить его пассивируемость или изменить в желаемую

сторону характер его пассивируемости. Так, улучшать пассивационные и коррозионные свойства титана можно с помощью легирующих присадок (прежде всего Ta, Nb, а также Mo, Zr, Hf, V, W, Cr, Al, Si).

Цирконий (чистый) обладает гораздо большей устойчивостью в растворах сильных кислот, чем титан, но только в отсутствие окислителей или анодной поляризации, смещающих потенциал в положительном направлении. При таком смещении потенциала пассивная пленка на цирконии в разбавленных растворах кислот склонна к местным разрушениям (питтингообразованию), а в концентрированных – к сильной общей коррозии.

Следует остановиться на весьма опасной форме коррозии – питтинговой коррозии, которой в определенных условиях подвергаются многие чистые металлы, например, железо, никель, алюминий, магний, цирконий, медь, олово, цинк. Возникновение питтингов – характерный вид коррозии для пассивирующихся металлов. Как правило, этот вид локальной коррозии наблюдается только в присутствии в агрессивной среде определенных анионов, из которых наиболее опасные – Cl^- , Br^- I^- . В результате местного активирования поверхности коррозия развивается в отдельных центрах в виде глубоких поражений.

Многокомпонентные покрытия

Для повышения стойкости металлических материалов в условиях воздействия агрессивной среды (атмосферы) применяют покрытия на основе химических соединений ряда металлов. Однако сведения о свойствах таких покрытий в условиях коррозионного воздействия немногочисленны и фрагментарны. Известны примеры, указывающие на увеличение (по сравнению с покрытиями из металлов) коррозионной стойкости химических соединений, например, карбидов и нитридов хрома, титана. Подобное увеличение коррозионной стойкости отмечается в электрохимических исследованиях только на лабораторных образцах из компактных материалов.

Перспективными материалами покрытий для защиты от атмосферной коррозии являются оксид алюминия, карбид и нитрид титана, а также карбиды и нитриды хрома.

Известны и другие варианты материалов для покрытий. Например, покрытия из сплавов, которые достаточно широко применяются, многокомпонентные покрытия, покрытия типа MeO, MeN, MeC и другие. Достаточно подробно информация и свойствах таких покрытий изложена в литературе. Однако любое усложнение состава покрытий может приводить к существенному усложнению технологий их осаждения. В этой связи в данной статье речь пойдет о металлических защитных покрытиях как о наиболее доступных, дешевых, легко воспроизводимых в массовом производстве.

Покрытия для защиты от гидридной коррозии

Известно вредное влияние водорода на свойства материалов, обусловленное явлением водородной хрупкости или гидридной коррозии. При этом водород, проникающий в глубь металла, может образовывать твердый раствор (для Ni, Ta, Al) [5–7], вступать в химическую реакцию с примесями, существующими в металле (для Cu, Al [7,8,10]) или образовывать гидридную фазу с самим металлом (для Ti, Zr, V, U [5–8]). Независимо от конкретного механизма взаимодействия водорода с металлом результатом является резкое ухудшение механических свойств металла [7] или, как для ванадия [8], образование коррозионных язв и разрушение поверхности металла. Этим вопросам посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. В зависимости от конкретного механизма взаимодействия водорода с металлом существуют различные методы борьбы с водородной хрупкостью и гидридной коррозией. К таким методам, в первую очередь, относятся введение в металл легирующих добавок [9], повышение чистоты металлов или нанесение на поверхность металла защитных покрытий [7, 10–12]. Последний метод является наиболее перспективным по ряду факторов, а в случае гидридообразующих металлов, по сути, единственно возможным методом защиты. С целью защиты от гидридной коррозии и водородного охрупчивания чаще всего применяются Al, Mg, Mo, Pb, Cr, W, Cu и композиционные покрытия с добавками оксида алюминия. Необходимо подчеркнуть, что такие покрытия также обладают наиболее высокой стойкостью и к атмосферной коррозии. При необходимости создания комбинированной защиты (от атмосферной и гидридной коррозии) целесообразно отдавать предпочтение именно такому виду покрытий.

С учетом изложенного можно сделать следующие выводы.

- Перспективными для решения проблемы антикоррозионной защиты урановых изделий в условиях их эксплуатации могут быть покрытия из Al, Zr, Mo, Nb, Ti, Cr, Cd, Ni, Cu.

- Выбор конкретного материала покрытия определяется, в первую очередь, условиями работы защищаемого изделия. Разработчики и конструкторы изделий все чаще отдают предпочтение защитным системам типа металл-неметалл, обладающим не только высокими антикоррозионными свойствами, но и удовлетворяющим требованиям по механическим и прочностным характеристикам. Среди них необходимо выделить системы типа оксида алюминия, карбидов хрома и титана.

- Метод нанесения на поверхность металла защитных покрытий является наиболее перспективным по ряду факторов, а в случае гидридообразующих металлов – единственно возможным методом защиты.

Имеющиеся в литературе сведения о применяемых и разрабатываемых перспективных покрытиях для

защиты конструкционных материалов не позволяют прийти к однозначному выводу об их пригодности для защиты ядерных материалов, используемых в атомной энергетике. Поэтому имеющаяся информация может быть использована для ориентировочного выбора материалов покрытий и методов их получения, а также направления исследований.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Успешное решение проблемы антикоррозионной защиты ядерных материалов с помощью покрытий в значительной степени зависит не только от правильного выбора материалов покрытий, но и от выбора наиболее подходящего метода их осаждения. Среди многочисленных методов наибольшее распространение получили гальванические методы, метод диффузионного термического насыщения и быстро развивающиеся в последние десятилетия вакуумные методы.

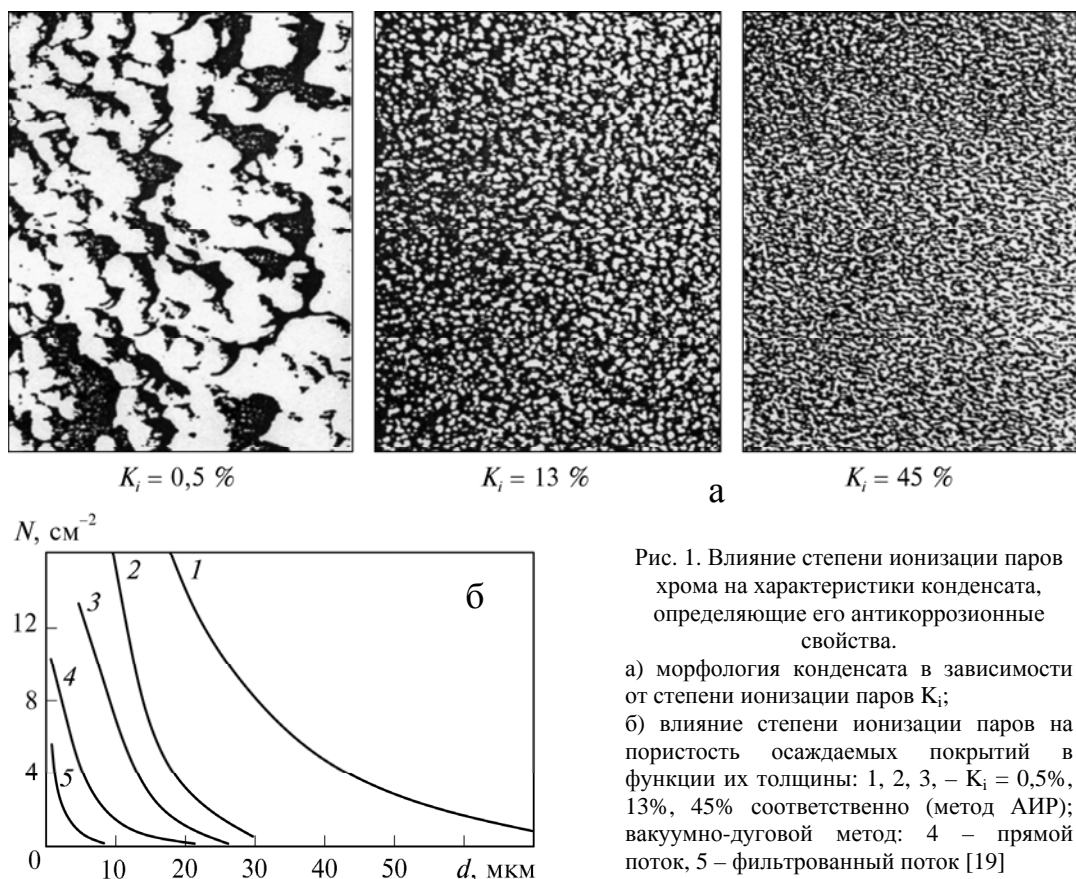


Рис. 1. Влияние степени ионизации паров хрома на характеристики конденсата, определяющие его антикоррозионные свойства.

а) морфология конденсата в зависимости от степени ионизации паров K_i ;
б) влияние степени ионизации паров на пористость осаждаемых покрытий в функции их толщины: 1, 2, 3, – $K_i = 0,5\%$, 13%, 45% соответственно (метод АИР); вакуумно-дуговой метод: 4 – прямой поток, 5 – фильтрованный поток [19]

Способы и устройства типа «ion plating» наиболее интенсивно развиваются за рубежом. Термин «ion plating» введен Мэттоксом. Ему же принадлежит первый патент в этой области. Устройства «ion plating» основаны на различных видах автономного генерирования пара с последующей его ионизацией в электрических разрядах или электронной бомбардировкой [13,14]. К этому же типу устройств относятся устройства ионно-кластерного осаждения пленок. Парообразование в устройствах «ion plating» может осуществляться резистивным нагревом, нагревом ВЧ током или электронным лучом. Возможны и другие способы парообразования. Скорость парообразования в устройствах сильно зависит от испаряемого материала. Наибольшая скорость осаждения имеет место в устройствах с парообразованием электронным лучом (может достигать 5 мкм/мин). Энергия ионов и степень ионизации пара изменяются в широких пределах – от 0,1 до 30% [15]. Способы и устройства с плазменным генерированием ионизированных паров металлов основаны главным образом на вакуумной дуге катодного типа. Такие генераторы плазмы позволяют получать высокую скорость осаждения пленок (до 0,5 мкм/мин и более) при высокой степени ионизации пара (для некоторых тугоплавких металлов – почти до 100%). Вакуумно-дуговые генераторы эрозионной газо-металлической плазмы, способы формирования плазменных потоков и управления ими рассмотрены в монографиях [16, 17].

С целью обеспечения корректного выбора метода осаждения была проведена экспериментальная проверка влияния степени ионизации паров хрома на морфологию и защитные свойства получаемых покрытий [18, 19]. Покрытия получали методом атомно-ионного распыления (АИР), сущность которого заключается в испарении материала электронным лучом с последующей ионизацией паров в несамостоятельном дуговом разряде. Исследовали влияние степени ионизации (K_i) пара на морфологию и пористость (N) покрытий. Под степенью

ионизации пара понимали отношение числа ионов, попавших на подложку, к общему числу частиц, формирующих покрытие. Рис. 1 иллюстрирует влияние степени ионизации на морфологию и пористость покрытий хрома. Как следует из рисунка, при низкой степени ионизации (~0,5 %), характерной для традиционного электронно-лучевого испарения, на поверхности наблюдаются глобулы, присущие зоне I диаграммы Мовчана–Демчишина [20]. Полученные в таких условиях покрытия становятся беспористыми при толщинах свыше ~80 мкм. С увеличением степени ионизации, при прочих равных условиях, характер морфологии поверхности существенно изменяется. Наблюдается измельчение поперечных размеров куполов, затем – их исчезновение. Критические (минимальные) толщины беспористых покрытий уменьшаются с ростом степени ионизации. Эксперименты показали, что пористость покрытий, осаждаемых вакуумно-дуговым методом, обусловлена также состоянием подложки [18]. Увеличение её шероховатости от $R_a = 0,09$ мкм до $R_a = 2,8$ мкм приводит к увеличению критической толщины покрытий от 8 до 16 мкм соответственно.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УРАНЕ И ЕГО СПЛАВАХ

На основе анализа материалов, приведенных в предыдущих параграфах, сформулированы основные требования, предъявляемые к защитным покрытиям. Их обоснование подробно рассмотрено в работе [23]. Эти требования следующие:

- высокие адгезионные качества;
- физико-химическая совместимость с ураном и его сплавами;
- удовлетворительная пластичность;
- поверхностная твердость, позволяющая противостоять дефектообразованию в покрытиях при взаимодействии с сопряженными деталями;
- малая сквозная пористость;
- устойчивость к воздействию внешней среды;
- стабильность свойств в течение периода эксплуатации.

Наиболее часто для защиты конструкционных материалов используются хром, никель, медь, титан, молибден, ниобий, цирконий, алюминий, их сплавы или соединения. Реализацию процесса нанесения покрытий целесообразно осуществлять ионно-плазменными методами. Предпочтение чаще отдается вакуумно-дуговому методу, позволяющему эффективно осаждать покрытия из металлов и синтезировать в процессе осаждения соединения типа оксидов, карбидов, нитридов. Однако применение покрытий из хорошо проверенных на практике материалов в случае защиты урана и его сплавов требует дополнительных исследований. Это обусловлено сильной электроотрицательностью урана и большой склонностью к коррозии во влажной атмосфере, а также склонностью к взаимодействию с водородом.

Остановимся более подробно на анализе возможности применения материалов-претендентов для осаждения на уране защитных покрытий: Mo, Zr, Nb, W, Ti, Al, Cu, Cr. Вместо хрома был выбран его сплав ВХ2К, разрабатываемый для защиты тепловыделяющих элементов в условиях взаимодействия с N_2O_4 и выпускаемый в виде, пригодном для изготовления испаряемых катодов.

ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЫ УРАН–ПОКРЫТИЕ

При оценке перспективы использования любого материала в качестве защитного покрытия необходимо учитывать не только коррозионную стойкость материала в данной среде, но и характер электрохимической коррозии в районе сквозных пор и трещин в покрытии, который зависит от разности электродных потенциалов покрытия и основы, вида их поляризационных кривых. В табл. 1 приведены значения электродных потенциалов исследуемых материалов в водном растворе 0,5N NaCl + 0,5N Na_2SO_4 относительно хлорсеребряного электрода. Если в качестве защищаемого металла используется уран и его сплавы, то, как видно из таблицы, все исследуемые металлы можно условно разделить на три группы.

Таблица 1

Нормальные электродные потенциалы исследуемых материалов

Материал	φ_0 , В	Материал	φ_0 , В
АЛ-2	$-1,01 \pm 0,08$	УС	$-0,61 \pm 0,02$
А-995	$-0,73 \pm 0,03$	Zr	$-0,36 \pm 0,05$
Fe	$-0,73 \pm 0,03$	ВХ2К	$-0,35 \pm 0,1$
АД-1	$-0,68 \pm 0,02$	Ti	$-0,14 \pm 0,14$
Nb	$-0,20 \pm 0,1$	Zr-110	$-0,29 \pm 0,05$
АЛ-4	$-0,64 \pm 0,02$	Cu	$-0,19 \pm 0,02$
		W	$-0,18 \pm 0,02$
Ni	$-0,08 \pm 0,02$	Mo	$-0,15 \pm 0,02$

Первая группа металлов включает в себя цирконий, сплав ВХ2К, сплав Zr-110, титан, ниобий, медь, вольфрам, молибден. Эти материалы в паре с ураном и его сплавами будут поляризоваться катодно, т. е. не будут подвергаться анодному растворению. Вторая группа металлов, включающая в себя сплав АЛ-2, А-995 и

Fe, в паре с ураном и его сплавами будет поляризоваться анодно, т.е. подвергаться анодному растворению. И третья группа металлов, включающая в себя сплавы АД-1 и сплав АЛ-4, занимает промежуточное значение и их электродный потенциал в пределах ошибки близок к электродным потенциалам урана и его сплавов. Поэтому трудно однозначно определить, катодно или анодно будут поляризоваться эти сплавы относительно урана или его сплавов.

В случае электрохимической коррозии в районе сквозной поры или трещины, когда основой является уран, а материалом покрытия – металл первой из упомянутых групп, коррозионному разрушению будет подвергаться металл основы (уран или его сплавы), а металл покрытия корродировать не будет. Если материалом покрытия является материал второй группы, то будет реализовываться эффект анодной защиты, т.е. в районе поры коррозионному разрушению будет подвергаться металл покрытия, а металл основы (уран или его сплавы) корродировать не будет. Такие покрытия весьма перспективны, поскольку их защитные свойства не зависят от наличия в покрытии сквозных пор. Ограничение на применение таких покрытий накладывается только скоростью коррозии материала покрытия в районе сквозной поры. При высоких скоростях коррозии покрытие в районе поры будет интенсивно разрушаться, оголяя участки основного металла. Если материалом покрытия будет металл третьей группы, трудно однозначно определить, катодным или анодным будет покрытие относительно урана и его сплавов. Неоднозначность предположения усугубляется еще и тем, что из-за изменения состава электролита в приповерхностном слое, изменения свойств поверхности в процессе коррозии знак поляризации покрытия относительно урана может изменяться на противоположный.

Интенсивность электрохимической коррозии в районе поры определяется значением коррозионных токов в гальванической паре подложка–покрытие. Значение максимально возможных коррозионных токов в водном растворе 0,5N NaCl + 0,5N Na₂SO₄, возникающих в гальванических парах уран и его сплавы – исследуемые материалы, приведены в таблицах 2 и 3. Среди материалов, наиболее устойчивых к электрохимической коррозии, первая группа – сплав ВХ2К, Ti и Nb. Наиболее низкие коррозионные токи возникают в парах между сплавом ВХ2К и ураном. Коррозионные токи между титаном и ураном и его сплавами несколько выше. Наиболее высокие коррозионные токи из этой группы металлов возникают в паре Nb–U, наиболее низкие коррозионные токи – в парах Zr и Zr-110 – уран. Ni, W, Cu и Mo в паре с ураном имеют более высокие коррозионные токи по сравнению с ранее приведенными металлами из этой группы.

Таблица 2

Максимальные коррозионные токи в парах покрытие-уран, А/см²

Подложка (анод)	Покрытие (катод)			
	ВХ2К	Ti	Nb	Zr
Уран	$2,43 \cdot 10^{-6} \pm 0,06 \cdot 10^{-6}$	$6,16 \cdot 10^{-6} \pm 0,1 \cdot 10^{-6}$	$9,05 \cdot 10^{-6} \pm 0,07 \cdot 10^{-6}$	$5,61 \cdot 10^{-7} \pm 1,04 \cdot 10^{-7}$

Подложка (анод)	Покрытие (катод)				
	Zr-110	Ni	W	Mo	Cu
Уран	$1,22 \cdot 10^{-7} \pm \pm 1,02 \cdot 10^{-7}$	$1,23 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,026 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,01 \cdot 10^{-5}$	$1,76 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,01 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,01 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3

Максимальные коррозионные токи в парах покрытие-уран, А/см²

Подложка (катод)	Покрытие (анод)				
	АЛ-2	А-995	Fe	АД-1	АЛ-4
Уран	$1,82 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,01 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-5} \pm \pm 0,03 \cdot 10^{-5}$	$8,08 \cdot 10^{-6} \pm \pm 0,28 \cdot 10^{-6}$	$4,61 \cdot 10^{-6} \pm \pm 0,15 \cdot 10^{-6}$	$3,39 \cdot 10^{-6} \pm \pm 0,26 \cdot 10^{-6}$

Из металлов, поляризующихся катодно относительно урана, наиболее перспективными для использования в качестве защитных покрытий являются сплав ВХ2К, Ti, Nb, а также Zr и Zr-110. Причем наиболее оптимальными электрохимическими свойствами обладают ВХ2К и Ti. Для Nb характерны несколько более высокие коррозионные токи в паре с ураном и его сплавами, а Zr, Zr-110 менее устойчив в условиях электрохимической коррозии по сравнению с ВХ2К и Ti. Остальные металлы (Ni, W, Mo, Cu) обладают худшими электрохимическими свойствами. Покрытия из этих металлов могут иметь удовлетворительные защитные характеристики при относительно большой толщине. Максимально возможные коррозионные токи для металлов, которые в паре с ураном и его сплавами поляризуются анодно, приведены в табл. 3. Видно, что наиболее низкие коррозионные токи возникают между сплавом АЛ-2 и ураном, хотя коррозионные токи, возникающие между ураном и другими металлами этой группы, отличаются не более чем в 3–4 раза.

Из материалов, поляризующихся анодно относительно урана, сплав АЛ-2 наиболее устойчив в условиях электрохимической коррозии. Учитывая это, можно заключить, что из анодно поляризуемых по отношению к урану и его сплавам металлов сплав АЛ-2 является наиболее перспективным для применения в качестве

материала защитных покрытий. Fe и А-995 имеют коррозионные токи в паре с ураном и его сплавами несколько более высокие, чем сплав АЛ-2. Кроме того, они менее устойчивы в условиях электрохимической коррозии. Сплавы алюминия АД-1 и АЛ-4 в паре с ураном и его сплавами имеют относительно невысокие коррозионные токи, но обладают низкой устойчивостью в условиях электрохимической коррозии. Поэтому Fe, А-995, АД-1 и сплав АЛ-4 являются менее перспективными, чем АЛ-2 для применения в качестве защитных покрытий. Хотя, согласно имеющимся в литературе данным, применение покрытий из Al возможно в сравнительно мягких атмосферных условиях. В работе [21] исследовали коррозионную стойкость алюминиевых покрытий, нанесенных на изделия из железа различными методами: напылением, плакированием, прокаткой, алитированием, гальваноалитированием без анодирования и с дополнительным анодированием в различных климатических зонах Германии. Покрытия из чистого Al удовлетворительную коррозионную стойкость показали только в районах с сельской атмосферой, а в условиях промышленной и морской атмосферы – подвергались заметному коррозионному разрушению.

Несмотря на низкую коррозионную стойкость, Al является перспективным материалом для использования в качестве защитных покрытий по ряду других характеристик. Во-первых, это один из самых дешевых металлов. Кроме того, такие свойства Al, как высокая пластичность, малая плотность, низкая температура плавления, возможность относительно просто повысить коррозионные свойства путем окисления поверхности, оставляют его в ряду наиболее перспективных материалов. Во-вторых, алюминий обладает низким коэффициентом водородопроницаемости ($4 \cdot 10^{-27} - 3 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$), что делает его перспективным при использовании для защиты от гидридной коррозии. Коррозионная стойкость чистого алюминия связана с наличием на его поверхности оксидной пленки, образующейся при взаимодействии с кислородом воздуха. В условиях, когда эта пленка устойчива, алюминий коррозионно-стоек, а там, где эта пленка разрушается, металл неустойчив. Выпадение нитридов или карбидов на поверхности Al, места локальных микронапряжений будут ухудшать защитные свойства оксидной пленки и, следовательно, коррозионную стойкость алюминия.

Установлено, что электродный потенциал алюминия практически не изменяется с изменением шероховатости образца. Анодный ток при отклонении потенциала образца от его равновесного значения быстро растет и достигает значения $j \sim 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$, после чего наблюдается некоторое замедление роста анодного тока от потенциала образца. При этом на поверхности алюминия появляются точки, характерные для питтинговой коррозии, плотность которых не зависит от значения R_p . Полученные данные свидетельствуют о том, что защитные свойства оксидной пленки, образующейся на поверхности Al, а следовательно, и самого Al, не зависят существенно от качества обработки поверхности, т. е. от профиля поверхности и структуры приповерхностного слоя. По-видимому, наиболее перспективными способами повышения коррозионной стойкости алюминия являются физико-химическая обработка его поверхности и легирование. Изменяя структуру алюминия, размер его зерен, вряд ли можно достигнуть существенного положительного эффекта.

РАСПЫЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УРАНА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ БОМБАРДИРОВКОЙ ИОНАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

Одной из важнейших задач при осуществлении процессов нанесения функциональных покрытий на любой материал, является обеспечение адгезии покрытия к защищаемому материалу. Решение задачи достигается обеспечением чистоты защищаемой поверхности и созданием условий для формирования диффузионных зон между основой и покрытием. При этом покрываемые объекты (подложки) предварительно обезжириваются, промываются и просушиваются. После такой подготовки они загружаются в вакуумную камеру, где осуществляются процессы ионно-плазменной очистки, формирования переходных зон и осаждения покрытий.

Операция ионно-плазменной очистки поверхности подложки – одна из наиболее ответственных. Именно на этой стадии с покрываемой поверхности под воздействием потока ионов удаляются поверхностные микрозатражения и оксидные пленки, а также формируются первоначальные переходные слои основа–покрытие. При обработке урана требования к процессу ионно-плазменной очистки значительно ужесточаются по сравнению с таковыми для других материалов. Это обусловлено высоким сродством урана к кислороду (монослой оксида урана образуется на его поверхности в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па в течение нескольких секунд) и большим количеством кислорода, выделяющегося при распылении оксида урана. Ионно-плазменная очистка подложки осуществляется ее бомбардировкой ионами инертных газов, экстрагируемых из плазмы тлеющего разряда, или ионами осаждаемого материала, извлекаемыми из плазмы вакуумно-дугового разряда [22,]. Такая очистка позволяет обеспечить адгезию покрытия к основе и низкую пористость получаемых конденсатов [23]. Обычно эффективность распыления подложки характеризуется коэффициентом распыления S :

$$S = I_{\text{расп}} / I_{\text{пад}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{расп}}$ – поток распыленных атомов, $I_{\text{пад}}$ – поток падающих ионов.

В настоящее время существуют достаточно глубокие теоретические исследования процесса распыления и предложено несколько моделей, объясняющих зависимость S от параметров процесса [22]. Установлено, что S зависит от соотношения масс ионов и атомов подложки, энергии падающих ионов, энергии связи атомов в подложке. Значения коэффициента распыления урана различными ионами приведены в работах [22, 24].

Распыление поверхности твердых тел, при облучении их ионами металлов становится заметным при общем флюенсе $\sim 10^{17}$ см⁻². При очистке ионами из плазмы вакуумной дуги обычно обеспечивается плотность потока ионов $\sim 10^{11}$ – 10^{16} ион/(см²·с). Кинетическая энергия ионов металла при этом определяется выражением

$$E_i = E_0 + ZeU_s, \quad (2)$$

где E_0 – средняя энергия ионов, генерируемых катодным пятном, Z – кратность ионизации, e – элементарный заряд, U_s – потенциал подложки (потенциал смещения). Полный флюенс облучения, при котором заметен эффект распыления на микроуровне, достигается за несколько десятков или сотен секунд.

При бомбардировке поверхности металлов наряду с распылением поверхности происходит внедрение, диффузия атомов бомбардирующего металла и накопление их в приповерхностном слое подложки. В связи с взаимодействием ионов и атомов подложки с остаточными газами, диффузионными процессами в приповерхностном слое возникают метастабильные соединения легирующей примеси с атомами подложки, оксидные соединения и т. п. [25]. При последующем осаждении покрытия на такой слой возможно отслоение покрытия от подложки в процессе эксплуатации изделия. Поэтому исследование процессов ионного травления, определение границ важнейших технологических параметров (давления остаточных газов, энергии бомбардирующих ионов, общего флюенса облучения, температуры подложки), при которых реализуется качественная очистка поверхности, важны при разработке процессов нанесения защитных покрытий на топливные материалы. Ниже приведены результаты таких исследований, проведенных в Харьковском физико-техническом институте (ХФТИ). Методы исследований описаны в [17].

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАСПЫЛЕНИЯ УРАНА

Несмотря на разнообразие и сложность процессов, происходящих на поверхности бомбардируемого материала, последствия ионного облучения можно свести к двум конкурирующим процессам – распылению поверхности и накоплению на ней бомбардирующего материала. В зависимости от того, какой из процессов является преобладающим, в итоге наблюдается удаление поверхностных слоев подложки (стравливание) или рост пленки на ней. Для очистки поверхности от загрязнений процесс распыления, естественно, должен быть преобладающим. Рис. 2 иллюстрирует эффективность распыления урана различными ионами. Преобладающим эффект распыления для используемых ионов становится при достижении некоторого критического потенциала, при котором наблюдается нулевой прирост толщины. Превышение потенциала над его критическим значением приводит к монотонному нарастанию скорости распыления урановой подложки. Эффективность распыления растет с увеличением энергии и массы падающих ионов. Так, различие в распыляющей способности ионов Мо и Al составляет примерно 80–90 % при ускоряющем напряжении 1000 В. Такое различие обусловлено не только отличием массы, что весьма существенно, но и средним зарядом ионов \bar{Z} : для молибдена $\bar{Z} = 2,26$, а для алюминия $\bar{Z} = 1,58$ [26]. При этом реальная энергия частиц, определенная по формуле (2), составляет 2260 и 1580 эВ соответственно.

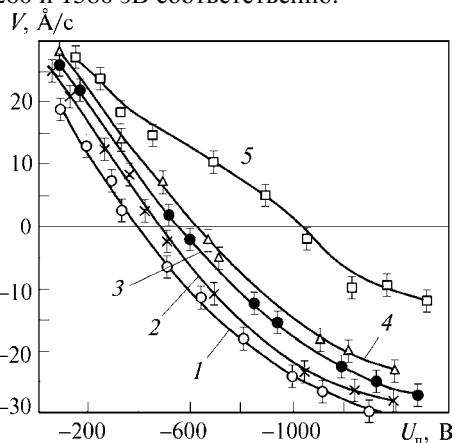


Рис. 2. Зависимость скорости конденсации и распыления урана от ускоряющего потенциала на подложке.

$p = 10^{-3}$ Па, $J_i = 2,1$ мА/см²; 1 – Мо, 2 – Zr, 3 – Ti, 4 – Al; 5 – Ti, $p = 3 \cdot 10^{-3}$ Па (течь в камере)

способность падающих на подложку ионов снижается из-за рассеяния на газовой мишени, плотность которой растет с повышением давления. С увеличением ускоряющего потенциала до 1400–1600 В появляется тенденция к заметному снижению скорости распыления и к насыщению зависимости $V_k = f(U_n)$.

Учитывая изложенное выше, можно определить граничные условия для реализации процесса ионной очистки. С одной стороны, значение ускоряющего потенциала на подложке должно быть больше критического потенциала и обеспечивать достаточную эффективность распыления. С другой – увеличение U_n до 1600 В и

Не менее важную роль в процессе очистки подложки, по сравнению с энергией и видом ионов, играют вакуумные условия. Для оценки влияния изменения давления остаточных газов на эффективность распыления имитировалась течь в вакуумной камере. Через натекатель в камеру напускался воздух. Регулируя натекание, в камере устанавливали некоторое давление, отличное от предельно достижимого в нормальных условиях работы. При этом реализовывались режимы «динамического вакуума» – натекание компенсировалось откачкой. Повышение остаточного давления от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ Па приводит к снижению эффективности распыления урана, например, ионами титана, в 3 раза (рис. 2, кривая 5), а критический потенциал увеличивается до 1000 В. Такое изменение распыления обусловлено, на наш взгляд, прежде всего увеличением скорости окисления поверхности урана с ростом давления воздуха и образованием соединений титана с кислородом и азотом. Оба эти фактора, особенно появление оксидных пленок, приводят к существенному снижению скорости распыления поверхности урана [27]. Распылительная

более в наших условиях бомбардировки нецелесообразно, поскольку при этом рост эффективности распыления замедляется и усиливается нагрев подложки, что весьма нежелательно. Реально, с учетом возможных течей в камеру, газовыделения с ее стенок, с оснастки и обрабатываемой детали потенциал отрицательного смещения подложки желательнее выбирать в пределах 1100–1600 В.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ УРАНА

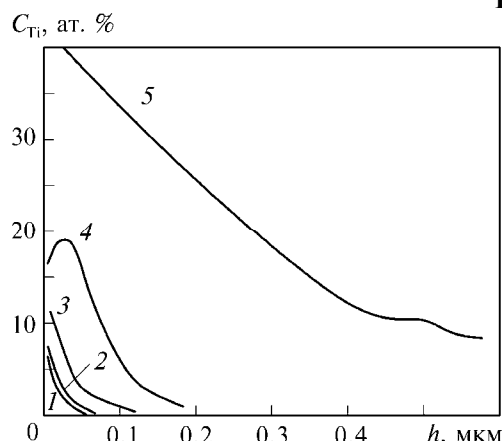


Рис. 3. Профили распределения титана в подложке из уранового сплава УСМ
 1 – $T_n = 20$, 2 – 270, 3 – 350, 4 – 430, 5 – 550 °C

Одним из наиболее важных параметров, определяющих качество очистки поверхности перед нанесением покрытий, является время ионной очистки или полный флюенс (экспозиционная доза). Исследование кинетики накопления титана во время ионной бомбардировки в сплаве урана показали, что содержание титана в подложке практически становится постоянным при достижении определенного времени облучения. При малых флюенсах наблюдается рост количества накопленного титана. С увеличением времени облучения (флюенса) наблюдается сначала стабилизация количества титана в уране, а затем его уменьшение и стабилизация на более низком уровне. Предельная доза титана в подложке достигает значения $Q_{пр} = (3,75 \pm 1,2) \cdot 10^{-7}$ г/см². Такое значение полного насыщения поверхности подложки легирующей примесью, что, по-видимому, связано с нестабильностью вакуумных условий в первые моменты ионной очистки и наличием на уране оксидной пленки, препятствующей диффузии титана в уран.

Так как диффузия играет заметную роль в процессе накопления титана в подложке, представляет интерес исследование влияния температуры подложки на процесс накопления в ней титана. В этом случае температуру в течение ионной очистки регулировали путем изменения соотношения времени облучения и паузы в импульсном режиме очистки. Полное время ионной очистки получали, суммируя длительность отдельных импульсов.

Рис. 3 иллюстрирует роль температуры в процессе накопления титана в поверхности урана. Видно, что повышение температуры подложки влияет на форму профиля и глубину проникновения титана в уран, что свидетельствует о важной роли диффузионных процессов при накоплении титана в подложке. Общая доля титана в подложке растет с увеличением ее температуры.

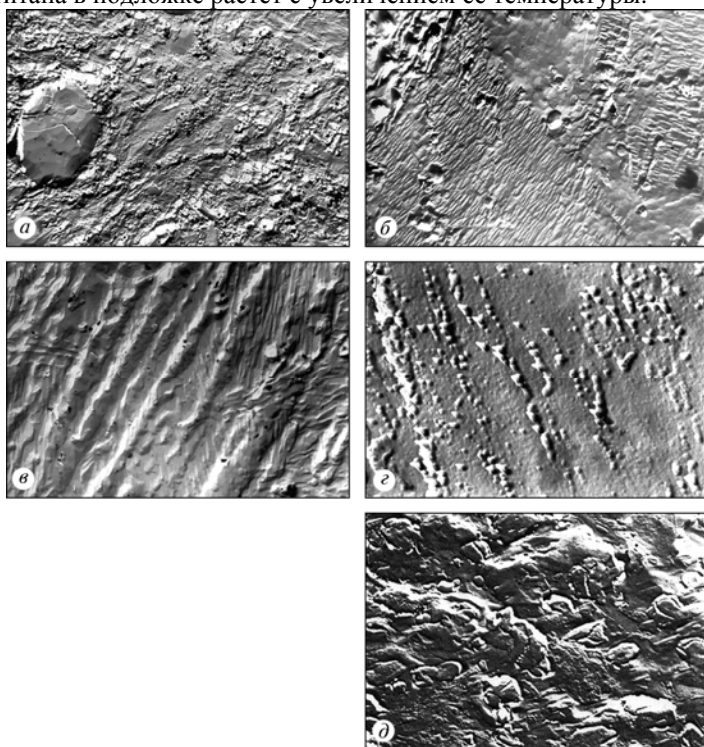


Рис. 4. Морфология поверхности урана
 а — $T_n = 20$ °C, $\times 5000$; б — $T_n = 270$ °C, $\times 8000$; в — $T_n = 350$ °C, $\times 8500$; г — $T_n = 400$ °C, $\times 13500$; д — $T_n = 550$ °C, $\times 13500$

Характер изменения количества титана в подложке в зависимости от времени ее очистки и температуры хорошо согласуется с результатами теоретических оценок, проведенных в работах [28–30].

Исследование морфологии поверхности урана после ионного травления подтверждает существенную зависимость процессов, происходящих при ионной очистке от температуры подложки. На рис. 4 показана морфология поверхности урана после очистки бомбардировкой ионами титана при средней энергии $\bar{E}_i = 2,7$ кэВ, при различных температурах подложки и одинаковом флюенсе. Морфология поверхности существенно изменяется с повышением температуры подложки. При комнатной температуре наблюдается довольно развитая морфология поверхности, элементы структуры урана, остатки взаимодействия ионов титана с остаточными газами и т.д. (рис. 4а). С повышением температуры подложки до ~ 270 °C характер морфологии поверхности не претерпевает существенных изменений (рис. 4б). Также хорошо видна структура урана – «рябь», представляющая собой, по-видимому,

пластины α - и γ -фаз урана. С повышением температуры остатков продуктов взаимодействия ионов титана с остаточными газами наблюдается гораздо меньше.. Это может быть обусловлено повышением скорости десорбции молекул остаточных газов при повышении температуры подложки и уменьшением времени жизни молекул на поверхности [31]. Вероятность взаимодействия ионов с молекулами остаточных газов при этом уменьшается. Поэтому с повышением температуры подложки эффективность очистки поверхности ионами титана несколько возрастает. При дальнейшем повышении температуры до $\sim 350^\circ\text{C}$ характер морфологии поверхности существенно изменяется (рис. 4в). Наблюдаются относительно крупные периодически повторяющиеся «борозды» с расстоянием между ними $l \approx 1,0$ мкм. Пластины α - и γ -фазы и другие элементы ранее наблюдаемого микрорельефа отсутствуют. Такое изменение характера морфологии, по-видимому, связано с возникновением тонкого слоя с повышенным содержанием титана, причем одновременно с изменением характера морфологии поверхности наблюдается рост предельно достижимой дозы. При средней температуре $T_n = 400^\circ\text{C}$ исчезают крупные борозды (рис. 4г). Поверхность становится более однородной, на ней наблюдается множество ямок размером около 1,0 мкм. Они располагаются вдоль периодически повторяющихся линий с расстоянием между ними 0,5–1 мкм. При 550°C и увеличении полного флюенса облучения практически исчезают все периодические структуры (рис. 4д). На поверхности подложки наблюдаются микроструктуры и микровключения без каких-либо периодических образований. По-видимому, поверхность представляет собой квазиаморфный слой интерметаллидной фазы.

Эволюция морфологии поверхности согласуется с результатами, полученными при исследовании состава приповерхностного слоя урана во время ионной очистки. Начало существенных изменений в микрорельефе подложки совпадает с началом диффузионного взаимодействия титана с ураном и происходит при температуре подложки выше 300°C . Это свидетельствует о том, что во время ионного травления наряду с распылением подложки происходит легирование поверхностного слоя урана титаном с образованием интерметаллидной фазы.

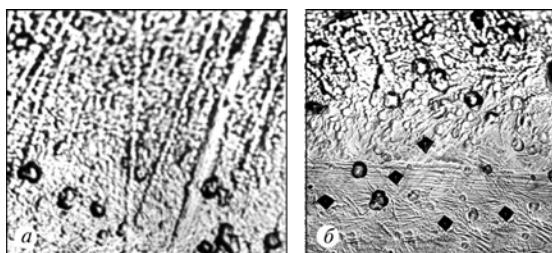


Рис. 5. Микроструктура поверхности
а – косой шлиф ($\times 500$)
б – образца урана после бомбардировки ионами титана при $\bar{E}_i = 2,7$ кэВ, $T_n = 400^\circ\text{C}$ ($\times 400$)

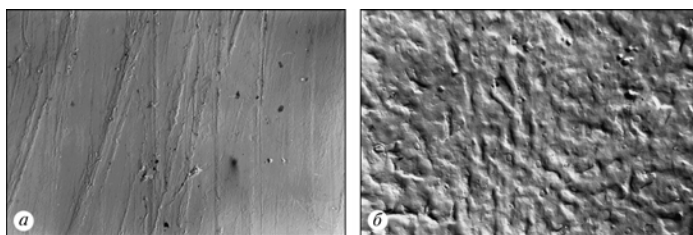


Рис. 6. Морфология поверхности урана
а – после исходной обработки (шлифовки), реплика ($\times 5000$);
б – после облучения ионами титана с энергией $\bar{E}_i = 2,7$ кэВ, $T_n = 20^\circ\text{C}$, реплика ($\times 5000$)

Металлографические исследования поверхностного слоя урана после ионной бомбардировки подтверждают это заключение. На рис. 5 представлена микрофотография косого шлифа образца из урана после ионной очистки при температуре подложки $\sim 400^\circ\text{C}$. Наблюдается приповерхностный слой $h < 1$ мкм, причем прилегающая к нему структура урана отличается от исходной (более глубоко лежащей). Микротвердость приповерхностного слоя составляет 4,6–4,8 ГПа; для урана характерно значение 2,9–3,6 ГПа.

Из рис. 6 следует, что в первые моменты ионной очистки поверхность покрывается достаточно однородной пленкой, состоящей, по-видимому, из соединений титана с молекулами остаточных газов (в основном, из карбонитридных соединений титана [32]). Мелкие включения, (рис. 6б), с характерными размерами около 0,2 мкм, включения наблюдались при всех режимах ионной очистки. По-видимому, они представляют собой карбидные включения, содержащиеся в исходном металле и проявляющиеся при ионной очистке. Результаты по исследованию морфологии поверхности в зависимости от времени (флюенса) облучения согласуются с результатами, полученными при исследовании кинетики накопления титана в подложке, где было обнаружено резкое повышение количества титана в подложке и повышение поверхностной концентрации титана в первые моменты ионной очистки.

Образование труднораспыляемой пленки при ионной очистке связано с дегазацией катода, образцов, оснастки вакуумной камеры. В случае наличия в вакуумной камере течи такая пленка может образовываться в течение всего времени ионной очистки, что приведет к ухудшению адгезии покрытия к подложке. Поэтому вакуумные условия во время ионной очистки являются во многом отвечающими за эффективность очистки и адгезию покрытия к подложке. На рис. 7 показана зависимость скорости травления сплава урана ионами титана от среднего давления в вакуумной камере во время ионной очистки. С ухудшением вакуумных условий, даже в очень небольших пределах, наблюдается резкое снижение скорости травления поверхности подложки. Этот результат согласуется с данными, полученными авторами работы [33]. В этой работе показано, что при ухудшении вакуумных условий точка нулевого привеса на кривой осаждение–распыление подложки из стали X18N10T сдвигается с -600 В (при $p_k = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па) до -1500 В (при $p_k = 2,6 \cdot 10^{-2}$ Па). Такое снижение скорости

травления обусловлено снижением кинетической энергии падающих ионов при взаимодействии с частицами газа и с изменением состава поверхности – образованием на ней оксидных, нитридных или карбидных соединений титана.

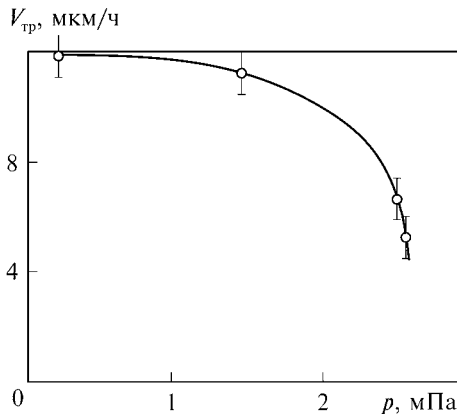


Рис. 7. Зависимость скорости травления ($V_{\text{тр}}$) сплава УСМ ионами титана от давления во время ионной очистки при $\bar{E}_i = 2,7$ кэВ, $J_i = 2,4$ А/см²

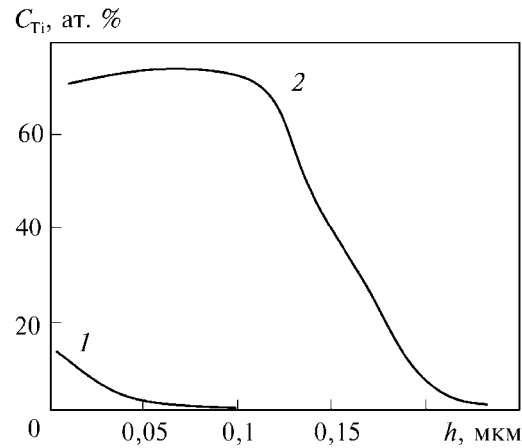


Рис. 8. Профили распределения титана в подложке из урана после ионной очистки при $\bar{E}_i = 2,7$ кэВ, $T_n = 350^\circ\text{C}$
 1 – отсутствие течи, $p \leq 1,6 \cdot 10^{-3}$ Па; 2 – течь, $p \approx 1,6 \cdot 10^{-3} - 1,1 \cdot 10^{-2}$ Па

Исследование профиля распределения титана в подложке из урана подтвердили высказанные выше предположения о накоплении значительного количества титана на поверхности подложки при ионной очистке в условиях плохого вакуума. На рис. 8 показаны профили распределения титана в подложке из урана, образовавшиеся в процессе ионной бомбардировки поверхности в различных вакуумных условиях. Видно, что с ухудшением вакуумных условий резко возрастает содержание титана на поверхности подложки. При этом высокая концентрация титана в приповерхностном слое остается постоянной до глубины $h \approx 1000 - 1500 \text{ \AA}$, а затем падает до нуля. При наличии течи в вакуумной камере на поверхности подложки формируется пленка, которая, по-видимому, состоит из оксинитридных соединений Тi и возникает в процессе ионной очистки вследствие образования соединений Тi с остаточными газами и процессов селективного травления подложки, когда скорости распыления оксидов и нитридов титана значительно меньше, чем чистого урана.

Уменьшение скорости травления и образование на подложке труднораспыляемых соединений достаточно полно рассмотрено в работах [34,35]. В этих работах для характеристики наблюдаемого явления введена безразмерная величина «параметр травления» или «отношение замещения», определяемая как отношение скорости поступления молекул химически активного газа на подложку и скорости удаления материала с подложки:

$$R = \frac{I_{\text{газ}}}{I_{\text{расп. мат}}} = 4,67 \cdot 10^{24} \frac{p_{\text{газ}} Z e}{(M_{\text{газ}} T_{\text{газ}})^{1/2} J_i S}, \quad (3)$$

где $p_{\text{газ}}$ – давление химически активного газа, Па, $M_{\text{газ}}$ – масса молекул газа, $T_{\text{газ}}$ – температура газа, J_i – плотность ионного тока, А/см², Z – средний заряд ионов (для наших условий $Z = 1,8$), e – заряд электрона, Кл, S – интегральный коэффициент распыления поверхности подложки.

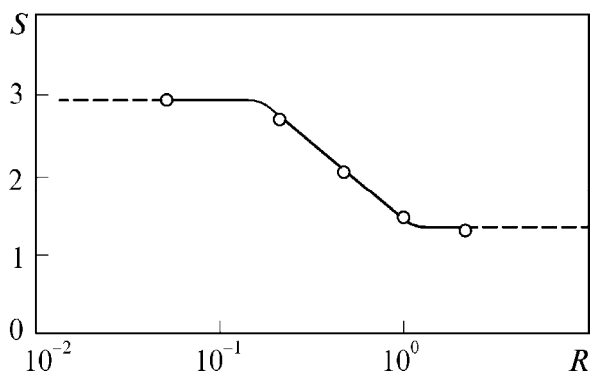


Рис. 9. Зависимость интегрального коэффициента распыления (S) поверхности урана от отношения замещения (R) при очистке ионами титана

Параметр травления характеризует баланс между одновременно протекающими на поверхности процессами адсорбции газов и процессами распыления материала подложки. Молекулы активных газов, попадая на поверхность подложки, хемосорбируются на ней и образуют с атомами (ионами) титана химические соединения, имеющие низкий коэффициент распыления. Это приводит к изменению состава поверхности подложки и снижению интегрального коэффициента распыления. На поверхности подложки через некоторое, достаточно короткое, время устанавливается определенное содержание труднораспыляемых соединений титана, зависящее от скорости образования этих соединений (скорости поступления на поверхность подложки активных газов, т.е. от их давления) и соотношения между скоростью распыления этих соединений и скоростью распыления материала подложки, т.е. от S_1/S_2 , где S_1 – коэффициент распыления

соединений и скоростью распыления материала подложки, т.е. от S_1/S_2 , где S_1 – коэффициент распыления

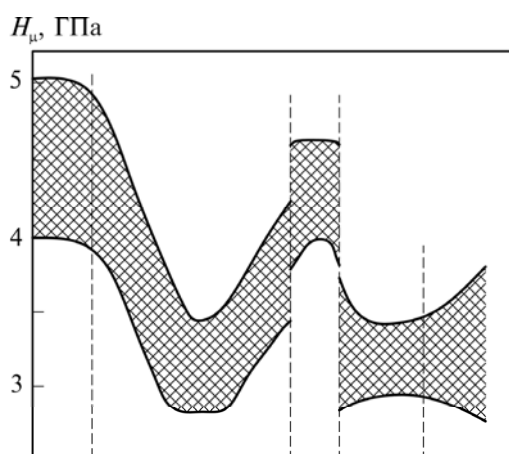
подложки урана, а S_2 — коэффициент распыления соединений титана. На рис. 9 показана зависимость интегрального коэффициента распыления поверхности урана (S) от отношения замещения R при очистке поверхности урана ионами титана со средней энергией $E_i = 2,7$ кэВ в атмосфере остаточных газов. При низкой скорости поступления молекул активных газов на поверхность подложки (низкие значения R или давления остаточных газов в вакуумной камере) скорость образования соединений титана очень низка, а интегральный коэффициент распыления урана ионами титана ($S_1 \approx 3,0$) достаточно велик. С повышением значения R (ухудшение вакуумных условий или снижение плотности ионного тока) интегральный коэффициент распыления уменьшается. Это связано с тем, что часть поверхности подложки (α) покрыта труднораспыляемыми соединениями титана с коэффициентом распыления $S_2 = 1,3$.

Интегральный коэффициент распыления S соответственно для исследуемого случая равен:

$$S = \alpha S_2 + (1 - \alpha) S_1, \quad (4)$$

где α — часть поверхности, занятая химсоединениями титана. С увеличением значения R часть поверхности, покрытой соединениями титана, растет, и интегральный коэффициент распыления снижается. Когда R достаточно велико ($R > R_2 = 1,6$) (плохие вакуумные условия и низкая плотность ионного тока) вся поверхность подложки покрывается соединениями титана ($\alpha \approx 1$) и интегральный коэффициент распыления становится равным коэффициенту распыления соединений титана ($S = S_2 = 1,3$) и в дальнейшем уже не изменяется.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ МЕЖДУ ОСНОВОЙ И ПОКРЫТИЕМ



Расстояние от поверхности покрытия

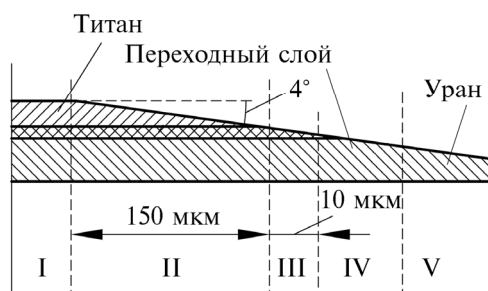


Рис. 10. Схема сечения образца с титановым покрытием и соответствующего распределения значения микротвердости (нагрузка на индентор 20 Г): I — поверхность покрытия; II — зона косоуго сечения покрытия; III — слой интерметаллида; IV — переходный слой (интерметаллид-уран); V — уран

титанового покрытия уменьшается к границе раздела покрытия-подложка (рис. 10).

В области переходной зоны обнаруживается слой толщиной $h \approx 1$ мкм, микротвердость которого выше значений, характерных для урана. В прилегающей к этому слою зоне значение микротвердости в пределах погрешности измерений совпадает с ее значением в более глубоких слоях урана, хотя обнаруживается тенденция к уменьшению среднеквадратичных отклонений значения микротвердости.

Электронно-микроскопические исследования (двухступенчатые платино-углеродные реплики, снятые с поверхности косоуго сечения образца урана с титановым покрытием) позволили наблюдать особенности микроструктуры на более тонком уровне (рис. 11). Как указывалось выше, покрытие (зона II на рис. 10)

Установлено, что формирование диффузионной переходной зоны между покрытием и подложкой начинается уже в процессе очистки её поверхности ионной бомбардировкой перед осаждением покрытия. При температуре подложки свыше 300 °С (для титанового покрытия на уране) в процессе ионной бомбардировки становится заметной роль термической диффузии. Поскольку при вакуумно-дуговом ионно-плазменном осаждении покрытия очистка ионным распылением переходит в стадию конденсации без паузы, первые слои покрытия формируются при более высокой достигнутой в процессе очистки температуре, чем последующие слои, осажденные после стабилизации температуры. При этом возможно дальнейшее диффузионное взаимодействие растущего покрытия с урановой подложкой. Все эти процессы могут заметно влиять на структуру переходной зоны между покрытием и подложкой и, следовательно, на защитные свойства покрытия. В этой связи представляется целесообразным оценить возможные взаимодействия урана с осаждаемыми материалами в наших условиях.

Исследование осуществляли на образцах из урана. Для осаждения покрытий использовали неохлаждаемый подложкодержатель с контролем температуры образцов. Температура подложки при осаждении покрытий после ионной очистки достаточно быстро стабилизировалась и оставалась постоянной на уровне 175 – 200 °С в течение всего времени процесса осаждения покрытий.

В образцах между покрытием и основой наблюдается переходная зона толщиной $h \leq 1$ мкм, причем в прилегающей к ней области урана его структура отличается от исходных, более глубоко лежащих слоев. Характерными особенностями микроструктуры покрытия является высокая плотность микропор, размер которых увеличивается к поверхности покрытия, хотя плотность пор уменьшается. Микротвердость

обладает мелкодисперсной структурой с высоким уровнем плотности микропор (рис. 11а). Слой под покрытием (зона III на рис. 10), вероятнее всего, представляет собой интерметаллидное соединение. Его микроструктура на разных участках наблюдения различна. На границе раздела покрытие–интерметаллид (рис. 11б), обнаруживается высокая плотность микропор, таких как в самом покрытии, а также более крупных. Слой интерметаллида покрыт системой микротрещин (рис. 11в).

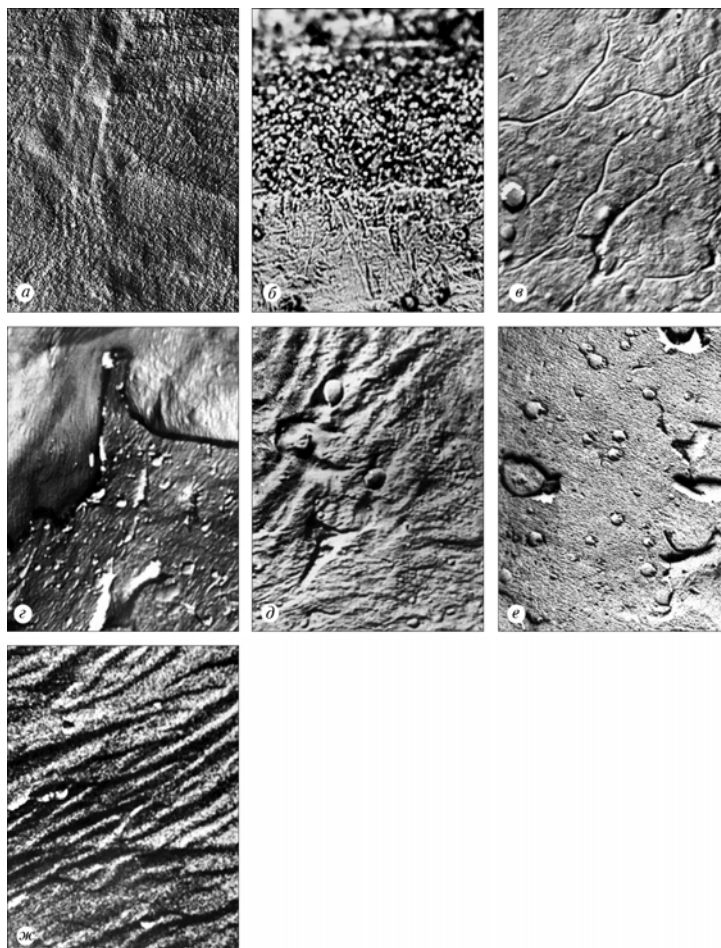


Рис. 11. Микроструктура различных участков косо́го сечения образца из урана с покрытием из титана

$T_n = 430 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\times 14000$): а – покрытие; б – зона перехода покрытие – интерметаллид; в – и нтерметаллид; г – граница раздела интерметаллид – уран; д – сплав у границы; е – переходная зона интерметаллид – уран; ж – уран вдали от границы раздела покрытие - подложка

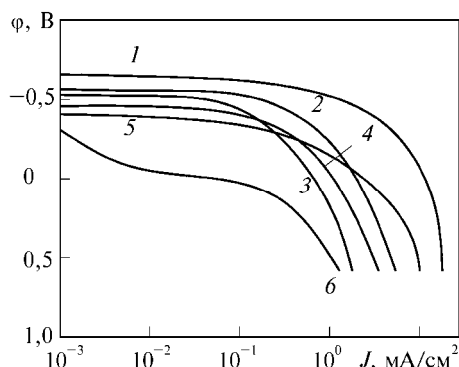


Рис. 12. Поляризационные кривые Тi покрытие, полученные в растворе NaCl-3%: $T_n=293 \text{ K}$, $U_n = 0$ (1), -100 В (2), -200 В (3); $T_n=673 \text{ K}$, $U_n = -50 \text{ В}$ (4), -100 В (5); «прутковый» титан (ВТ1) (6)

На границе с ураном вследствие механического шлифования при подготовке образца происходит хрупкое разрушение, видны сколы и отслоение интерметаллида (рис. 11г). При этом можно наблюдать, как структурные особенности, присущие урану, наследуются и растущим слоем интерметаллида. Границы разориентированных блоков (зерен) урана могут быть очагами разрушения, отслоения интерметаллида (рис. 11д). Прилегающая к интерметаллиду переходная зона интерметаллид–уран (зона IV на рис. 10) отличается по микроструктуре (рис. 11е) от более глубоко лежащих слоев урана (зона V на рис. 10; микроструктура – на рис. 11ж). Различие заключается в искажении, изменении элементов исходной микроструктуры и в наличии высокой плотности выделений второй фазы (возможно пор или соединений) (рис. 11е).

Из приведенных результатов следует, что при относительно высоких температурах подложки в процессе ионной очистки и осаждения между покрытием и основой формируется интерметаллидный слой, который обеспечивает высокую адгезию, но является хрупким соединением, в котором генерируются микротрещины, могущие привести к отслоению покрытия. Наличие на поверхности подложки толстых оксидных слоев должно замедлить процессы, приводящие к образованию интерметаллидного слоя, или вообще препятствовать его образованию.

Металлографические исследования образцов с титановым покрытием дают хорошее совпадение с результатами исследований состава и структуры приповерхностного слоя урана после ионной очистки. Ионная очистка при температуре подложки $T_n \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию диффузионной зоны, дальнейшие эволюции которой, по-видимому, происходят при осаждении покрытия (за время остывания образца от температуры, достигнутой во время ионной очистки, до температуры $175\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$, при которой происходит осаждение покрытий). Об этом свидетельствует тот факт, что наблюдаемые глубины проникновения Ti в подложку при ионной очистке (рис. 3, кривая 3 и 4), несколько меньше, чем наблюдаемая при металлографических исследованиях толщина интерметаллидного слоя и зоны урана с измененной структурой. Поскольку толщина интерметаллидных слоев находится на пределе чувствительности металлографических измерений, возможна только качественная оценка их толщины.

Полученные данные не позволяют достаточно корректно разделить влияние ионной очистки и последующего осаждения покрытий на процесс формирования переходной зоны, но дают возможность предположить, что формирование переходной зоны продолжается и в процессе осаждения покрытий. О заметной роли диффузионных процессов во время осаждения покрытий свидетельствуют изменения микротвердости по сечению образца с титановым покрытием, представленные на рис. 10. Аналогичное снижение микротвердости титана вблизи границы раздела интерметаллид–титан, связанное с развитием микропористости в титане, наблюдали авторы работы [36] при исследовании диффузии в паре Ti–U. Это развитие пористости было вызвано взаимной диффузией Ti в U и U в Ti и связанным с этим эффектом Киркендала. Обнаружение аналогичного эффекта в данной работе достаточно убедительно подтверждает существование взаимной диффузии Ti в U и U в Ti, которая может происходить только в процессе осаждения покрытий. Повышение плотности микропор на границе раздела титан–интерметаллид, связанное, по-видимому, с взаимной диффузией Ti и U, накладывает некоторые ограничения на температуру подложки при осаждении покрытий. Действительно, в случае интенсивной взаимной диффузии Ti и U, плотность микропор на границе раздела может достигать больших значений. Существование высокой плотности пор на границе раздела является дополнительным «фактором риска», способствующим образованию микротрещин и отшелушиванию покрытия в процессе эксплуатации.

При понижении температуры подложки во время ионной очистки и осаждения покрытий ниже 300 °C термодиффузионные процессы практически подавлены и между подложкой и покрытием не происходит формирования интерметаллида и зоны урана с измененной микроструктурой. Не наблюдается также формирование пористого слоя в титановом покрытии на границе раздела покрытие–подложка, что дополнительно подтверждает существование эффекта Киркендала при осаждении титанового покрытия на уране в условиях диффузионного взаимодействия титана и урана. Но при этом на границе раздела формируется квазиаморфный слой, механизм образования которого не совсем понятен. Возможно, он представляет собой метастабильное соединение Ti и U, возникающее в результате ионного перемешивания в первые моменты осаждения покрытий, а внутренние поверхности раздела, наблюдаемые в слое, представляют собой микротрещины, возникающие в процессе формирования покрытий.

При понижении температуры подложки во время ионной очистки и осаждения покрытий ниже 300 °C термодиффузионные процессы практически подавлены и между подложкой и покрытием не происходит формирования интерметаллида и зоны урана с измененной микроструктурой. Не наблюдается также формирование пористого слоя в титановом покрытии на границе раздела покрытие–подложка, что дополнительно подтверждает существование эффекта Киркендала при осаждении титанового покрытия на уране в условиях диффузионного взаимодействия титана и урана. Но при этом на границе раздела формируется квазиаморфный слой, механизм образования которого не совсем понятен. Возможно, он представляет собой метастабильное соединение Ti и U, возникающее в результате ионного перемешивания в первые моменты осаждения покрытий, а внутренние поверхности раздела, наблюдаемые в слое, представляют собой микротрещины, возникающие в процессе формирования покрытий.

Сравнительно высокое значение микротвердости титанового покрытия и наличие очагов хрупкого разрушения его над выступающими на поверхности шлифа частицами карбидов урана, а также на границах раздела могут быть следствием загрязнения титана элементами остаточной атмосферы.

Полученные сведения о структуре покрытия и переходной зоны между покрытием и подложкой свидетельствует о том, что для обеспечения служебных характеристик создаваемых покрытий необходимо учитывать роль размерных факторов (толщина промежуточных слоев, например интерметаллида, и т.д.). Действительно, поскольку интерметаллидный слой является достаточно хрупким, возникающая в нем сетка микротрещин в дальнейшем может привести к отслаиванию покрытий. Такая сетка микротрещин наблюдается уже при толщине интерметаллидного слоя порядка 1 мкм.

ЗАЩИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Успешное решение проблемы антикоррозионной защиты изделий определяется, с одной стороны, обеспечением надежной и стабильной во времени адгезией покрытия к основе и, с другой, приданием определенных свойств самим покрытиям. К таким свойствам относятся их пористость, структурные и текстурные характеристики, временная стабильность всех характеристик в условиях эксплуатации. Ниже приведены результаты, касающиеся второй части решения проблемы.

Титановые покрытия

Один из важнейших факторов, определяющих защитную способность покрытий, — их сквозная пористость. В случае достаточно толстых покрытий ($h \geq 10$ мкм) основной причиной возникновения сквозных пор являются неоднородности (например, карбидные включения и т.п.) и загрязнения, существующие на подложке [37]. Хотя при наличии в потоке конденсируемого вещества микрокапельной составляющей сквозные поры могут возникать по «пробойному» механизму в результате удара летящей микрокапли о поверхность растущего покрытия [23]. Поэтому для исследования сквозной пористости титановых покрытий покрытия на

подложку из урана осаждали из нефилтрованного потока плазмы вакуумной дуги.

Коррозионная стойкость титановых покрытий в зависимости от режимов их конденсации исследовалась потенциостатическим методом. Полученные результаты приведены на рис. 12. Наибольшая коррозионная стойкость (меньший ионный ток растворения титановых покрытий) наблюдалась у покрытий, полученных при потенциалах 50–100 В, т.е. не имеющих четко выраженной текстуры роста. Но все покрытия из титана имеют меньшую коррозионную стойкость по сравнению с «прутковым» металлом. Это можно объяснить тем, что покрытия пересыщены дефектами, вследствие чего имеют высокий уровень внутренних напряжений, как указывалось ранее, а это может приводить к повышению скорости коррозии.

Изменение температуры конденсации при сохранении неизменным потенциала подложки существенно не изменяет коррозионную стойкость титановых покрытий. Этот результат нельзя считать неожиданным, так как в этом интервале температур конденсации в покрытиях формируется структура с размером зерна менее 1 мкм и уровнем напряжений одного порядка, что и обуславливает практическое совпадение поляризационных кривых.

Таким образом наилучшие защитные характеристики покрытий достигаются, если их формирование осуществляется при потенциале подложки $-(50-100)$ В и температуре ≤ 673 К.

При нанесении покрытия на границе с ураном образуется промежуточный слой, по-видимому, представляющий интерметаллидное соединение урана с титаном U_2Ti , которое в равновесных условиях образуется при температурах > 923 К, а в нашем случае это соединение образуется в результате взаимодействия высокоэнергетичных ионов титана с ураном. Интерметаллидный слой обеспечивает высокую адгезию покрытия с подложкой и повышает защитную способность покрытия, которая определяется его сквозной пористостью. В случае достаточно толстых покрытий (> 10 мкм) основной причиной сквозной пористости являются неоднородности в структуре подложки (например, карбидные включения в уране) и загрязнения на подложке. При наличии капельной составляющей в плазме сквозные поры могут возникать и в результате удара микрокапель о поверхность покрытия. На рис. 13 показана зависимость плотности сквозных пор в титановом покрытии от его толщины. Видно, что плотность сквозных пор уменьшается с ростом толщины покрытия, которое становится беспористым при толщине 25–30 мкм.

Исследования защитной способности титанового покрытия толщиной 10 мкм на цилиндрических образцах урана при статических испытаниях в воздухе (температура 333 К, относительная влажность 100 %) показали, что в течение первых 1000 ч испытаний наблюдалось непрерывное увеличение массы образцов, хотя внешний вид покрытия не изменялся. После 1500 ч испытаний появились нарушения сплошности покрытия, которые затем прогрессировали. Термоциклирование приводит к ускорению процесса разрушения покрытий — уже после 20 циклов испытаний покрытие начинает разрушаться.

Образцы с толщиной покрытия 20 мкм выдержали статические испытания в течение 5000 ч, а также термоциклические испытания с общим временем 1000 ч. Однако образцы с той же толщиной покрытия и подвергнутые статическим, а затем термоциклическим испытаниям с общим временем 6000 ч имели локальные разрушения, которые появились на втором этапе испытаний.

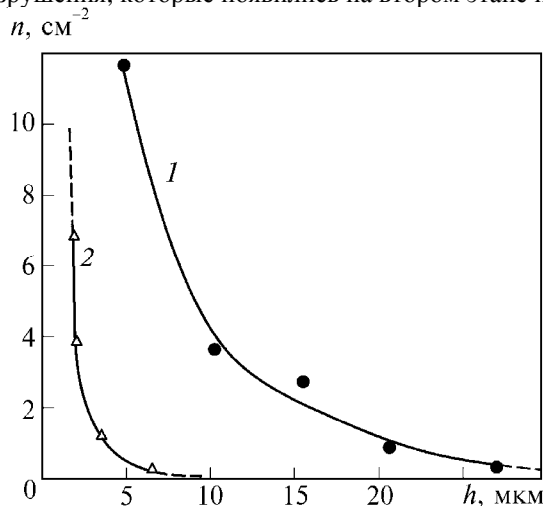


Рис. 13. Зависимость плотности сквозных пор в титановом покрытии на уране от толщины покрытия
 1 – прямой и 2 –фильтрованный потоки плазмы

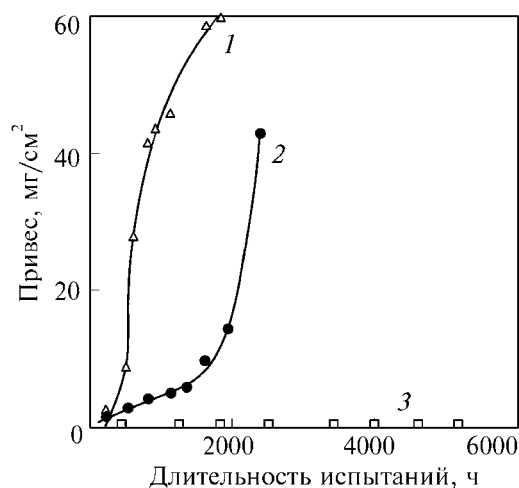


Рис. 14. Кинетика окисления образцов урана с титановым покрытием
 h = 10 (1), 20 (2), 30 (3) мкм

Образцы, имеющие покрытие из титана толщиной 30 мкм, выдержали все виды испытаний на стойкость против атмосферной коррозии. Общая продолжительность испытаний превысила 6500 ч. Ни привеса, ни изменения внешнего вида образцов при этом не наблюдалось. На рис. 14 приведены кинетические кривые по атмосферной коррозии урановых образцов с титановым покрытием различной толщины. Как видно из полученных результатов, наблюдается достаточно хорошая корреляция между результатами коррозионных испытаний и измерений сквозной пористости покрытий.

Металлографические исследования образцов с покрытием показали, что выбранный режим ионной очистки и осаждения позволяет получать покрытие с переходной зоной из U_2Ti между покрытием и ураном. Однако, несмотря на наличие интерметаллидного соединения, сквозная пористость оказывает определяющее влияние на защитную способность покрытия. В местах наличия сквозных пор образуются оксиды урана под интерметаллидным слоем. В результате происходит отслоение и вздутие покрытия на небольших участках поверхности образца. Дальнейшее коррозионное развитие этих дефектов приводит к нарушению сплошности покрытия и образованию макродефектов.

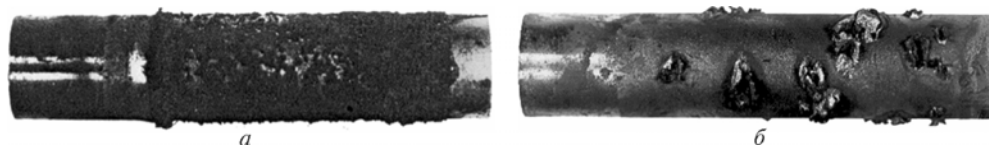


Рис. 15. Внешний вид образцов урана с титановым покрытием толщиной 20 мкм (а) и толщиной 60 мкм (б) после испытаний в высокотемпературной воде

В высокотемпературной воде ($T = 573$ К, $p = 8,8$ МПа) испытывали образцы урана с титановым покрытием толщиной 20, 40 и 60 мкм. На образцах с покрытием после 0,5 ч испытаний обнаружено большое количество коррозионных язв (рис. 15). Поверхность покрытий после испытаний имела серый цвет, а в результате проникновения влаги к урану с образованием оксида урана возникали язвенные разрушения, что приводило к разрушению покрытия в этих местах. Так как покрытия титана толщиной более 25—30 мкм, как показано ранее, не имеют сквозных пор, то механизм проникновения влаги можно предположить следующий. Покрытие имеет закрытые поры, разделенные стенками. Поскольку вода находится под высоким давлением, то под его действием стенки разрушаются и влага поступает к урану, вызывая его окисление и, как следствие – разрушается покрытие.

Таким образом, исследования показали, что оптимизированные параметры нанесения покрытий из титана позволяют получать покрытия, обеспечивающие защиту урановой основы от атмосферной коррозии при толщине покрытия ~30 мкм.

Покрyтия из циркония

Развитие атомной энергетики обусловило повышение интереса к цирконию. В ядерных реакторах, работающих преимущественно на тепловых нейтронах, цирконий применяется для изготовления канальных труб, кассет, оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) и других деталей активной зоны реакторов типа РБМК и ВВР. Цирконий, с одной стороны, совместим с ураном, образует с ним ряд непрерывных твердых растворов. Максимальная растворимость в α -урани составляет ~0,4 ат. % при 935 К, в α -цирконии растворяется около 0,5 ат. %. С другой стороны, цирконий обладает высокой коррозионной стойкостью. При комнатной температуре он устойчив на воздухе [38]. Заметная скорость окисления наблюдается только после нагрева до температуры 473 К и составляет ~0,03 мг/дм²ч. Во влажном воздухе скорость окисления относительно выше, но при температурах до 373 К также незначительна. При испытаниях в водяном паре скорость коррозии циркония вплоть до температур 373 К находится на уровне ошибки измерений. В табл. 4 приведены некоторые данные по коррозионной стойкости циркония. Данные об основных закономерностях формирования защитных циркониевых покрытий указаны в работе [39].

Таблица 4

Коррозионная стойкость циркония

Химическая среда	Концентрация, %	Скорость коррозии, мм/год	
		$T \approx 290$ К	$T = 373$ К
Атмосферный воздух		0	0
	5	0	0
Соляная кислота	18	0,0029	—
	Концентрированная	0,0025	0,005
Серная кислота	10	0,005	0,018
	20	—	0,00457
	50	0	—
Азотная кислота	Концентрированная	—	0
	10	0,00025	0,00075
Едкий натр	Концентрированная	0,00025	0,00125
	10	0	0,0005
Раствор поваренной соли	50	—	0,0043
	20	—	Легкое потускнение

Для оценки защитной способности циркониевых покрытий в зависимости от режимов конденсации исследовали их коррозионную стойкость потенциостатическим методом. Полученные результаты приведены на

рис. 16. Коррозионная стойкость полученных конденсатов циркония различается несущественно (значения ионного тока в состоянии насыщения), что находится в соответствии со структурными характеристиками, так как изотропные конденсаты циркония в исследованных интервалах энергий конденсирующихся ионов не получены. Отжиг также не приводит к повышению коррозионной стойкости циркониевых конденсатов. Поскольку коррозионная стойкость конденсатов циркония, полученных при потенциале -50 В, все-таки несколько выше, чем при других U_n , то покрытия из циркония на урановых образцах формировались при потенциале -50 В. Для исследования защитной способности циркониевых покрытий было изготовлено несколько партий образцов с толщиной $20 - 200$ мкм.

Согласно диаграмме состояния цирконий и уран образуют в α -фазе твердые растворы, которые, как известно, не могут служить защитой. Защитная способность циркониевого покрытия определяется его сквозной пористостью. На рис. 17 показана зависимость плотности сквозных пор в циркониевом покрытии от его толщины. Видно, что циркониевые покрытия становятся беспористыми при толщине покрытия > 20 мкм. Это граничное значение толщины уменьшается почти вдвое при формировании покрытий осаждением из фильтрованной (сепарированной) плазмы (кривая 2).

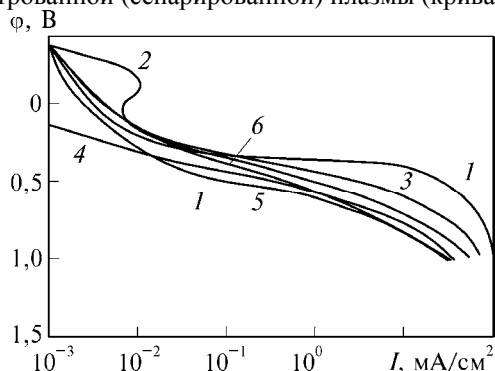


Рис. 16. Потенциодинамические (60 мВ/мин) поляризационные кривые Zr покрытий, полученных в 3%-ном растворе NaCl при 293 К

1 — сплав 110; $U_n = -100$ (2), -200 (3), -50 (4), 0 (5), -150 (6) В

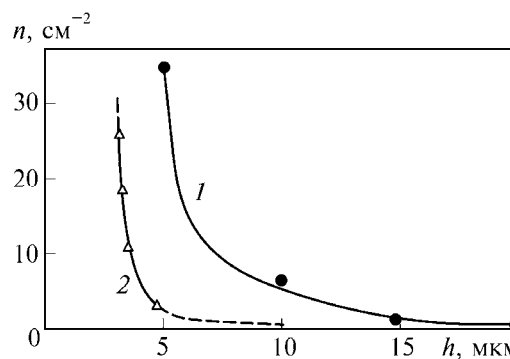


Рис. 17. Зависимость плотности сквозных пор в циркониевых покрытиях на уране от толщины покрытия. Покрытия из нефильтрованного (1) и фильтрованного (2) потоков плазмы

Исследования защитной способности циркониевых покрытий толщиной 20 мкм на образцах урана при статических испытаниях в атмосфере (333 К, влажность 100%) показали, что в течение первых 500 ч испытаний наблюдается увеличение массы образца, хотя внешний вид покрытия не изменяется. После 1500 ч испытаний изменение массы стало расти быстрее (рис. 18), на образцах появились локальные вспучивания покрытия, которые прогрессировали как в количестве, так и в размерах (рис. 15). Термоциклирование (333 К \leftrightarrow 262 К, $\xi = 100\%$) приводит к ускорению описанного процесса. Оксидный слой образуется под диффузионным слоем цирконий–уран. Это и приводит к вспучиванию покрытия. Увеличение толщины покрытия до 30 мкм только замедляет процесс, кинетика остается той же. Образцы, имеющие толщину циркониевого покрытия 40 мкм, выдержали все виды испытаний при атмосферной коррозии в течение 3000 ч, термоциклирование (333 К \leftrightarrow 263 К) с общим временем 3000 ч, а также их комбинацию. Увеличения массы образцов не наблюдалось.

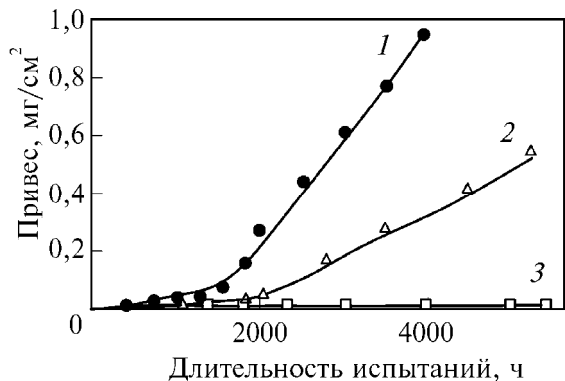


Рис. 18. Кинетика окисления образца урана с циркониевым покрытием: $h = 20$ (1), 30 (2), 40 (3) мкм

воде.

Полученные результаты коррозионных испытаний находятся в удовлетворительном согласии с данными по определению открытой пористости циркониевых покрытий, а сравнение циркониевых покрытий с титановым показывает, что последние более эффективны.

В высокотемпературной воде испытывались образцы урана с циркониевым покрытием толщиной $20-200$ мкм. На образцах с толщиной покрытия 20 мкм большое количество язв образовалось уже после $0,5$ ч испытаний. С увеличением толщины покрытия количество язв уменьшается не только при сохранении, но и при увеличении времени испытаний. Только покрытие толщиной более 100 мкм надежно защищает уран от коррозии в высокотемпературной

Покрyтия на основе алюминия и его оксидов

Как показано ранее, перспективными для защиты деталей от атмосферной коррозии могут быть покрытия

из анодно поляризующихся по отношению к основе материалов. С этой точки зрения наиболее приемлемыми для большинства конструкционных материалов могут быть прежде всего алюминий и его сплавы, а также железо. Поскольку железо в атмосферных условиях само сильно корродирует, его применение для защиты изделий исключается. Дополнительными преимуществами алюминия перед другими металлами являются его доступность, невысокая стоимость и возможность синтеза его оксидов в процессе осаждения покрытий [40, 41].

Как известно, коррозионная устойчивость алюминия обусловлена оксидной пленкой, образующейся на его поверхности. В тех условиях, когда эта пленка неустойчива, например, в условиях приморской зоны, Al теряет свою коррозионную стойкость [42]. Поэтому естественным путем повышения коррозионной стойкости Al является создание на его поверхности более качественной и твердой оксидной пленки. Этого можно добиться повышением чистоты обработки поверхности, вводя в Al легирующие добавки, повышением чистоты Al [43], путем электрохимического или плазменного анодирования [40].

Наши исследования показали, что при обычных технологических классах обработки поверхности ($R_a = 0,5-2,8$ мкм) электрохимические свойства Al не изменяются. Применение Al более высокой чистоты затруднено, а анодирование и применение более коррозионно-стойких сплавов Al не всегда может обеспечить необходимые механические или электрохимические свойства.

Известны методы получения покрытий из Al, имеющих высокие значения микротвердости, путем термического или ионного осаждения Al в атмосфере воздуха [42] или кислорода [40]. Такие покрытия имеют очень высокие значения микротвердости (до 14 ГПа), но их коррозионные свойства не исследованы.

Здесь приведены результаты исследования состава, структуры, механических и коррозионных свойств алюминиевых покрытий, полученных из фильтрованных потоков плазмы вакуумной дуги в присутствии кислорода, а также их защитные свойства по отношению к урану и его сплавам.

Алюминиевые металлические покрытия. На рис. 2 показана зависимость скорости осаждения покрытия Al и распыления конденсата и подложки от потенциала смещения на ней (кривая 4). Переходная точка, при которой скорости осаждения и распыления равны, соответствует потенциалу подложки $U_n = -600$ В. Наиболее существенно скорость осаждения возрастает при потенциале подложки $U_n \leq -150$ В. Наиболее технологически приемлемые значения потенциала подложки, обеспечивающие максимальную производительность, находятся в интервале от -10 до -150 В. В наших условиях параметр решетки в пределах ошибки эксперимента не зависел от потенциала подложки и несколько превосходил параметр решетки литого Al ($a = 4,049$ Å). В отличие от параметра решетки размер областей когерентного рассеивания с увеличением потенциала подложки несколько понижался. Не было замечено существенного влияния потенциала подложки на морфологию поверхности получаемых покрытий. Типичная морфология пленки алюминия на медной подложке показана на рис.19а. Как видно из рисунка, покрытия Al имеют достаточно гладкую поверхность, типичную для покрытий, получаемых во второй зоне диаграммы Мовчана–Демчишина [20].

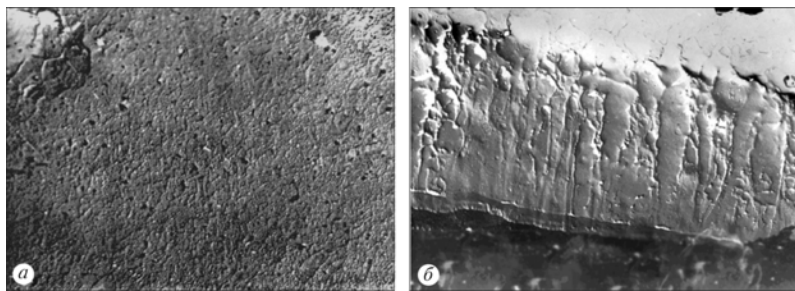


Рис. 19. Морфология поверхности (а) и структура (б) алюминиевого покрытия на медной водоохлаждаемой подложке при $U_n = -(10-12)$ В, $h = 5,3$ мкм, $\times 4500$ (а); $U_n = 0$, $h = 6$ мкм, $\times 7500$ (б)

при осаждении покрытия).

Столбчатая структура формируется при температурах от $0,3$ до $0,5 T_{пл}$ (температуры плавления) [20]. Для алюминия это – 200 до 330 °С. Такой температурный интервал характеризуется высокой поверхностной диффузией конденсируемых атомов, приводящей к образованию столбчатой структуры.

Обычно при получении покрытий ионными методами происходит сдвигка температурного интервала зон Мовчана–Демчишина в низкотемпературную область. Слабое влияние потенциала подложки на структуру покрытий Al, по-видимому, связано с тем, что при осаждении покрытий Al на подложку при $T_n \geq 300$ °С поверхностная диффузия Al уже проходит достаточно эффективно. Дополнительная стимуляция поверхностной диффузии за счет энергии ионов при ионно-плазменном осаждении [44] при этом существенно не влияет на структуру получаемых покрытий. В этой связи целесообразно в качестве оптимальных значений потенциала подложки выбирать такие, при которых будут наиболее высокие скорости осаждения и минимальные энергетические потоки на поверхность изделия, т. е., наиболее оптимальные значения потенциала подложки соответствуют интервалу от -10 до -50 В.

На рис. 19б показана микрофотография поперечного шлифа Al покрытия, полученного на водоохлаждаемой подложке. Покрытия имеют столбчатую структуру с размером зерен $D \leq 1,5$ мкм, что типично для второй зоны Мовчана–Демчишина. Переходная зона между покрытием и подложкой, по-видимому, представляет собой интерметаллидный слой, образовавшийся во время ионной очистки подложки (когда T_n может достигать $120-130$ °С и уменьшаться за $3-4$ мин до комнатной температуры

Хотя пленки Al в отличие от литого металла имеют относительно большую область пассивности, нарушение пассивного состояния поверхности происходит практически при тех же значениях потенциала, что и для литого алюминия. Такое электрохимическое поведение пленок Al, по-видимому, может быть обусловлено некоторыми различиями в составе и структуре оксидной пленки, возникающей на их поверхности. Но неустойчивой эта пленка становится при тех же условиях, что и оксидная пленка на литом Al.

Таким образом, при конденсации алюминиевых пленок вакуумно-дуговым методом их морфология, структурные и электрохимические характеристики в диапазоне напряжений на подложке от -10 до -100 В слабо зависят от потенциала подложки.

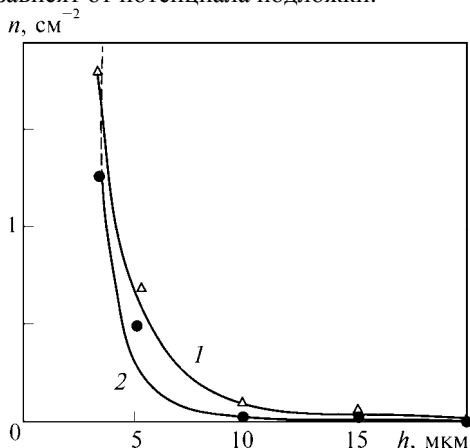


Рис. 20. Зависимость сквозной пористости покрытия от его толщины
 1 – чистый Al; 2 – двухслойное покрытие Al+Al₂O₃

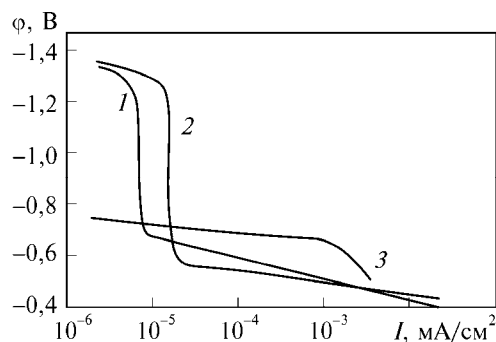


Рис. 21. Анодные поляризационные потенциодинамические кривые Al-покрытий, полученных на водоохлаждаемой медной подложке, в водном растворе 0,5Н NaCl + 0,5Н Na₂SO₄
 1 – U_n = -20 В, 2 – U_n = -100 В; 3 – литой алюминий

Необходимым качеством покрытий, предназначенных для коррозионной защиты материалов, является отсутствие в них сквозных пор, через которые возникает контакт агрессивной среды с защищаемой поверхностью. На рис. 20 приведена зависимость плотности сквозных пор от толщины покрытия. Из рисунка следует, что двухслойные покрытия Al+Al₂O₃ обладают низкой пористостью при толщине $h \sim 10$ мкм, в то время как покрытия, получаемые традиционными методами, становятся беспористыми при толщине 20–30 мкм.

Беспористыми пленки Al становятся при толщине 10 мкм, что значительно меньше, чем в пленках, получаемых традиционным методом. Для значительного повышения коррозионной стойкости обычные пленки требуют дополнительной защиты. Этот вывод наглядно подтверждается результатами испытаний образцов урана с алюминиевым покрытием (рис. 21).

Оксидные покрытия. При синтезе оксидных покрытий дополнительным технологическим фактором, по сравнению с процессом осаждения металлических пленок, является парциальное давление кислорода в камере. Естественно ожидать, что этот параметр будет существенно влиять на скорость осаждения, структуру и свойства покрытий.

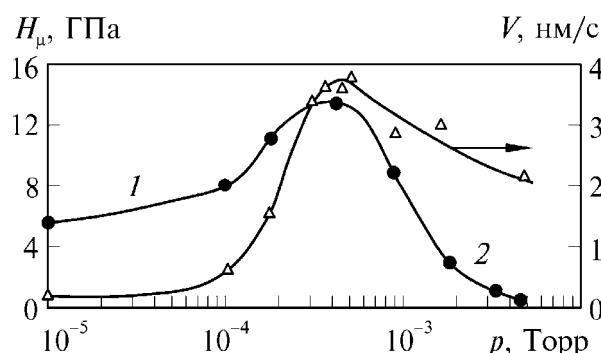


Рис. 22. Зависимость скорости конденсации и микротвердости покрытия от давления кислорода

Зависимость скорости конденсации от давления кислорода в камере представлена на рис. 22 (кривая 1). Увеличение скорости конденсации покрытия при росте давления кислорода до $6,6 \cdot 10^{-2}$ Па ($5 \cdot 10^{-4}$ Торр) связано, по-видимому, с увеличением объема алюминиевой пленки при поглощении кислорода, а также с изменением состава плазменного потока, взаимодействующего с молекулами газа [40]. Изменение состава плазмы может быть обусловлено высоким значением сечения перезарядки многозарядных ионов металла на молекулах газа. Происходящее при этом уменьшение среднего заряда ионов в плазме в условиях уменьшения потенциала подложки приводит к снижению средней энергии конденсируемых частиц. Данное явление вследствие сильной зависимости коэффициента конденсации алюминия от энергии может привести к росту скорости конденсации при увеличении давления кислорода. Снижение скорости конденсации покрытия, наблюдаемое с дальнейшим повышением давления (свыше $\sim 6,6 \cdot 10^{-2}$ Па), связано с упругим рассеянием ионов на молекулах газа при их движении от источника плазмы к подложке.

Характер зависимости микротвердости от давления кислорода (рис.22, кривая 2) аналогичен

рассмотренной зависимости $V(p)$. При этом максимальное значение микротвердости H_{μ} и удельного сопротивления ρ получены при давлении $P = 5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Высокие значения этих параметров ($H_{\mu} = 14$ ГПа, $\rho \sim 10^9$ Ом·см) свидетельствуют о высоком процентном содержании в покрытии фазы Al_2O_3 .

Покрытия, полученные конденсацией фильтрованного плазменного потока, практически не содержат дефектов, характерных для конденсатов, осажденных в прямом потоке.

Микротвердость синтезированных пленок в значительной степени определяется соотношением потоков плазмы Al и O_2 и изменяется от ~ 50 до 1200 МПа с увеличением давления O_2 на два порядка. По-видимому, отношение потока молекул O_2 к потоку ионов Al (I_{O_2} / I_{Al}) является превалирующим параметром, определяющим содержание кислорода в покрытии.

Наблюдаемое насыщение содержания кислорода в покрытии при высоких значениях I_{O_2} / I_{Al} , по-видимому, обусловлено уменьшением вероятности взаимодействия атома кислорода с атомами Al вследствие повышения количества (в ближайшем окружении атома кислорода) уже связанных в оксид атомов Al и соответственно повышения вероятности десорбции атома кислорода.

Зависимость содержания кислорода в покрытиях от соотношения потока молекул кислорода к потоку ионов алюминия (от давления кислорода в вакуумной камере) носит иной характер, чем, например, зависимость содержания азота в титановых покрытиях [45]. Отсутствие четко выраженных двух диапазонов давления реакционного газа и слабая зависимость содержания кислорода в покрытии от параметров плазмы свидетельствуют о том, что для Al, осаждаемого в атмосфере O_2 , весь процесс формирования покрытий происходит во втором диапазоне давлений, определенном в работе [45]. Для N_2 этот диапазон соответствует давлениям $\geq 6,67 \cdot 10^{-2}$ Па и характеризуется тем, что молекулы реакционного газа достаточно активированы и содержание азота в покрытии определяется только скоростью подачи ионов металла на подложку. При этом практически все молекулы реакционного газа, попадающие на подложку, имеют энергию, достаточную для вступления в реакцию синтеза, которая превышает некое пороговое значение $Q_{пр}$, в первом приближении равное значению энергии диссоциации молекулы газа.

В случае синтеза оксида алюминия при осаждении покрытий в присутствии кислорода это пороговое значение энергии ниже, чем в случае нитридных покрытий, так как энергия диссоциации молекулы O_2 ниже, чем молекулы N_2 (5,1 эВ против 9,76 эВ соответственно). Следовательно, при осаждении Al в атмосфере O_2 не требуется активации реакционного газа и практически все молекулы, попадающие на подложку, имеют энергию, достаточную для вступления в реакцию синтеза. Поэтому содержание кислорода в покрытиях в первую очередь определяется подачей вещества в реакционную зону (на подложку), т. е., отношением потока молекул O_2 к потоку ионов Al.

Поскольку энергия активации реакции синтеза оксида алюминия при осаждении в атмосфере кислорода достаточно низка, следует ожидать слабой зависимости содержания кислорода в покрытии от температуры подложки

Рентгеноструктурный анализ показал, что покрытие состоит из дисперсных включений чистого Al и α -фазы Al_2O_3 . Причем наличие большого диффузного фона на дифрактограмме указывает на присутствие в пленках аморфных и ультрадисперсных оксидов алюминия. С повышением содержания кислорода в покрытии происходят увеличение параметра решетки и резкое уменьшение размеров ОКР. Параметр решетки достигает максимума при 20–30 ат. % кислорода, а при дальнейшем росте содержания кислорода уменьшается до исходного значения, практически совпадающего с параметром решетки литого Al. Размер областей когерентного рассеивания при дальнейшем повышении содержания кислорода (от 20 до 50 ат. %) изменяется слабо и практически остается постоянным и равным ~ 100 Å.

Некоторый рост размера ОКР наблюдается при повышении содержания кислорода в покрытии более 50 ат. %. Размер ОКР α -фазы Al_2O_3 значительно меньше зависит от содержания кислорода и растет от 50 до 100 Å с повышением содержания кислорода от 20 до 57,7 ат. %. Одновременно с измельчением зерен происходит увеличение внутренних напряжений, которые достигают максимума при 40–50 ат. % кислорода.

Существенного влияния потенциала подложки на параметр решетки и на размер ОКР не обнаружено. Измельчение структуры покрытий, наблюдаемое при повышении содержания в них кислорода, очевидно, связано с тем, что при повышении давления кислорода в вакуумной камере, а значит и при повышении содержания кислорода в покрытиях, по границам растущих зерен выпадает оксид алюминия, тормозящий рост зерен. Формируется структура, представляющая собой зерна алюминия, окруженные пленкой оксида. Покрытия, имеющие такую структуру, должны иметь повышенную коррозионную стойкость, обусловленную тем, что каждое зерно Al защищено оксидной пленкой, что будет препятствовать развитию питтинговой коррозии. Кроме того, такие покрытия в зависимости от размеров зерен Al могут сохранять свои проводящие свойства при достаточно большом содержании в них оксида.

Коррозионная стойкость покрытий с большим содержанием оксида исследовалась электрохимическим методом. Установлено, что с повышением содержания кислорода в покрытии коррозионная стойкость существенно повышается. Так, покрытия, содержащие более 40 ат. % кислорода, пассивированы во всей области исследованных потенциалов.

Следует отметить, что равновесный электродный потенциал покрытий, содержащих оксид алюминия,

существенно зависит от содержания в них кислорода. С повышением его содержания электродный потенциал покрытий несколько возрастает и почти достигает значения стандартного равновесного электрохимического потенциала для реакции



равного $\varphi_0 = -1,46$ В относительно хлорсеребряного электрода. Затем электродный потенциал при содержании кислорода в покрытии от 20 до 40 ат. % изменяется слабо. При содержании кислорода в покрытии свыше 40 ат. % значение электродного потенциала резко уменьшается до значения электродного потенциала литого алюминия.

Покрытия из Al + O₂ по сравнению с покрытиями из чистого Al имеют более высокую коррозионную стойкость и могут вследствие высокого электроотрицательного потенциала обеспечивать защиту урана и других металлов в порах и микротрещинах покрытия. Поскольку электрохимические свойства покрытий, по-видимому, в основном определяются толщиной оксидной пленки, окружающей зерна алюминия, защитные свойства покрытий должны зависеть от размера зерен, а значит – и от температуры подложки. Поэтому, возможно, при достаточно высоких температурах осаждения оптимальный интервал содержания кислорода в покрытии может несколько измениться.

Покрытия из алюминия, осаждаемые в кислороде, представляют собой довольно неравновесные структуры, имеющие высокий уровень дефектности. Кроме того, как отмечалось выше, они содержат α -фазу Al₂O₃, а также аморфные и ультрамелкодисперсные оксиды алюминия. Поэтому в процессе хранения в покрытиях могут происходить различные релаксационные процессы, вызывающие старение. Такие пленки ($h \sim 100$ Å), выдержанные при комнатной температуре в течение 6 месяцев, показали увеличение электросопротивления с 750 до 2000 Ом/см², в то время как средний размер зерен уменьшился с 170 до 120 Å. При выдержке в комнатных условиях в течение 10 месяцев микротвердость покрытий, полученных на водоохлаждаемой подложке, возросла на 5–30 % в зависимости от содержания в них кислорода. Хотя, возможно, в покрытиях, полученных при более высоких температурах подложки, процессы старения будут проявляться менее заметно. Недостатком этих покрытий является их высокая хрупкость, что может привести к растрескиванию покрытий в процессе эксплуатации, особенно в случае использования толстых покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе систематизированы данные по результатам экспериментальных исследований важной для ядерной энергетики проблемы поверхностной антикоррозионной защиты урана и его сплавов. Рассмотрены однокомпонентные и многокомпонентные материалы, пригодные для использования в качестве плёнообразующих при синтезе их вакуумно-дуговым методом. Проведен сравнительный анализ коррозионной стойкости покрытий различного состава в условиях эксплуатации их в активной зоне ядерных реакторов, а также стойкости их против атмосферной и гидридной коррозии. Рассмотрены физико-химические механизмы процессов, ответственных за формирование защитных свойств покрытий: распыление поверхности урана в процессе очистки бомбардировкой ионами металлической плазмы, формирование переходной зоны между ураном и покрытием; описаны защитные характеристики металлических и композитных покрытий, в том числе таких наиболее перспективных как покрытия из титана, циркония и алюминия в сочетании с его оксидами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orlov V.K., Teplinskaya V.M. Osobennosti struktury martensitnykh α -faz v splavakh urana s perekhodnymi metallami // Atomnaya energiya.– 1999.– Vol. 86. - No.2. - P. 113–126.
2. Belous V.A. Ionno-plazmennaya obrabotka poverkhnosti konstruktsionnykh materialov // Oborudovaniye i instrument.– 2005. – No.12(71).– P. 12–16.
3. Tomashov N.D. Titan i korrozionnostoi'kiye splavy na yego osnove.– M.: Metallurgiya, 1985.– 80 s.
4. Kolotyarkin Ya.M. Metall i korroziya.– M.: Metallurgiya, 1985. – 88 s.
5. Galactionova N.A. Vodorod v metallakh. – M.: Metallurgiya, 1967. – 303 s.
6. Geld P.V., Ryabov R.A. Vodorod v metallakh i splavakh. – M.: Metallurgiya, 1974. – 872 s.
7. Pokhodnya I.K. Problemy svarki vysokoprochnykh nizkolegirovannykh stalei // Suchasne vaterialoznavstvo XXI storichcha.– K.: Naukova dumka, 1999. – S. 31–69.
8. Albrecht W.M., Mallet M.W. Reaction of Hydrogen with Uranium // J. Electrochem. Soc. – 1956. – Vol.103, No. 7. – P. 404–409.
9. Volkov V.E., Khaldeyev G.V., Ryabov R.A. Vliyanie tonkoi struktury na vodorodopronitsayemost zheleza // Izv. Vuzov. Fizika. – 1976. – No.11. – P. 18–21.
10. Lyasnikov V.N., Ukrainski V.S., Bogatyryov G.F. Plazmennoye napylenie pokrytii' v proizvodstve izdelii' elektronnoi tekhniki.– Saratov: Izdatel'stvo Saratovskogo universiteta, 1985. – 200 s.
11. Van Deventer E.H., Mac Garen V.A., Moroni V.A. Hydrogen permeation characteristics of aluminium-coated and aluminium-modified steels // J. Nucl. Mater. – 1980. – Vol.88. – No.1. – P. 168–173.
12. Bowher J., Percy G.R. The effect of a tin barrier layers on the permeability of hydrogen through mild steel and ferritic stainless steel // Met. Trans. – 1985. – Vol. 15. – No. 7–12. – P. 2043–2045.
13. Saenko V.A. Discharges with the Electrode Homogeneously Evaporated in Vacuum // XVIII ISDEIV. – Eindhoven, 1998. – P. 709–712.

14. Bland R.D., Kominiak A.J., Mattox D.M. Effect of ion bombardment during deposition // *J. Vac. Sci.* – 1974. – Vol. 11. – No. 4. – P. 671.
15. Blinov I.G., Dorodnov A.M., Minai'chev V.E. / *Elektronnaya tekhnika. Ser. 7.* – 1974. – No.8(269). – 47 s.
16. Aksyonov I.I. Vakuumnaya duga v erozionnykh istochnikakh plazmy. – Kharkov: NNTs KhFTI. – 2005. – 212 s.
17. Aksyonov I.I., Andreev A.A., Belous V.A., Strel'nitskiy V.E., Khoroshikh V.M. Vakuumnaya duga – istochniki plazmy, ocazhdeniye pokrytij, poverkhnostnoye modifitsirovaniye. – Kiev: Naukova Dumka, 2012. – 727 s.
18. Belous V.A., Kartmazov G.N., Leonov S.A. i dr. Poristost' kondensatov khroma, poluchaemykh iz plazmy vakuumnoi dugi // *VANT.* – 1998. – Vol.4(70). – No.3(69). – S.143–145.
19. Belous V.A., Kartmazov G.N., Safonov V.I. Vliyanie koeffitsienta aktivatsii atomno-ionnogo potoka na mikrotverdost' kondensatov khroma // *VANT.* – 1998. – No.5(71). – S.143–145.
20. Movchan B.A., Demchishin A.V. Issledovanie struktury i svoystv tolstykh vakuumnykh kondensatov nikelya, titana, volframa // *Fiz. Met. i metallovedenie.* – 1969. – No. 8. – S.653–660.
21. Beyer K., Hübschman K. Korrosions beständigkeit von Aluminiumen sver-faren. (Teil. 2) // *Metalloberfläche.* – 1985. – Vol. 38. – No. 5. – P. 178–192.
22. Raspylenie tvorydykh tel ionnoi' bombordirovkoi' / Pod red. R.Berisha. Vyp.1. – M: Mir, 1984. – 267s.
23. Belous V.A., Kartmazov G.N., Mironov S.A. Poristost' vakuumnykh kondensatov i metody eyo opredeleniya. Preprint / *Obzor.* – M: TsNIIatominform. – 1984. – 36s.
24. Raspylenie tvorydykh tel ionnoi' bombordirovkoi' / Pod red. R.Berisha. Vyp. 2. – M: Mir, 1986. S. 318–322, 339–360.
25. Cantagrel M., Marchal M. Argon ion etching in reactive gas // *J. Mater. Sci.* – 1973. – Vol.8. – No.12. – P. 1712–1716.
26. Aksyonov I.I., Khoroshikh V.M. Potoki chastits i massopereenos v vakuumnoi duge: obzor. – M: TsNIIatominform, 1984. – 33s.
27. Masaya Javari. Surface layer characteristics of ion—implanted metals // *Thin Solid Films.* – 1983. – Vol.101. – No. 3. – P. 223–231.
28. Makarets N.I., Fal'ko T.L., Fedorenko A.M. Predelnye dozy ionnogo legirovaniya metallov // *Fiz. Magnit. Materialov.* – 1983. – Vol.55. – No. 3. – S.421–425.
29. Makarets N.I., Fal'ko T.L. Statsionarnye kontsentratsii i predel'nye dozy ionno-implantirovannykh primesei // *Poverkhnost'.* *Fiz. Khim. Mekh.* – 1985. – No. 1. – S.116.
30. Makarets N.I., Fal'ko T.L., Fedorenko A.M. Raspylenie poverkhnosti misheni I radiatsionno-stimulirovayyaya diffuziya // *Poverkhnost'.* *Fiz. Khim. Mekh.* – 1984. – No. 5. – S.29–31.
31. Carter G., Nobes M.L., Whitton B.B. The formation of stations on oblique during sputtering // *Vacuum.* – 1983. – Vol. 33. – No.7. – P. 373–380.
32. Tolmatshov V.E. Ochistka poverchnosni stali v tleyushchem razryade // *Fiz. i khimiya obrabotki materialov.* – 1978. – No. 3. – S.42.
33. Andreyev A.A., Gavrilko I.V., Kunchenko V.V. Issledovanie nekotorykh svoystv kondensatov Ti–N, Zr–N, poluchennykh osazhdeniem plazmennyykh potokov v vakuume // *Fiz. i khimiya obrabotki materialov.* – 1980. – No. 3. – S. 64–67.
34. Ivanitskiy G.F., Petrov V.I. Ionno-plazmennaya obrabotka materialjv. – M.: Radio i svyaz', 1986. – S. 61–66.
35. Allen G.C. The passivation of uranium metal surfaces by N⁺ bombardment – the formation of UN // *INIS.* – 1988. – No.15–19. – P. 6537.
36. Adda G., Philibert P. // *Acta met.* – 1960. – Vol.8. – No.9. – P. 700–710.
37. Belous V.A. Vakuumno-dugovye ionno-plazmennyye pokrytiya dlya zashchity ot atmosferno korrozii // *Stroitel'stvo, materialovedenie, mashinostroenie.* – 2001. – No.12. – S.72.
38. Fiziko-khimicheskie svoi'stva elementov: Spravochnik / Pod red. Samsonova G.V. – Kiev: Naukova Dumka, 1965. – 807 s.
39. Kunchenko V.V., Pavlov V.S. Svoistva kondensatov na osnove splava Zr + 1%Nb, poluchennykh osazhdeniem plazmy vakuumnogo dugovogo razryada // *Trudy XIV mezhdunar. konf. po fizike radiats. yavlenij i radiates. materialovedeniyu.* – Alushta, Krym. – 2000. – S.248.
40. Aksyonov I.I., Belous V.A., Padalka V.G., Khoroshikh V.M. Poluchenie pokrytij na ocnove okisi aliuminiya iz separirovannogo potoka plazmy vakuumnoi dugi // *Fizika i khimiya obrabotki materialov.* – 1977. – No.6. – S.89–92.
41. Belous V.A., Khoroshikh V.M., Leonov S.A. Antikorrozionnye svoi'stva pokrytij na osnove alyuminiya I yego okislov, osazhdaemykh bz separirovannykh potokov plazmy valuumnoi' dugi // *Trudy III Mezhdunar. symp. "Vakuumnye tekhnologii i oborudovanie* – Kharkov, Ukraina, 1999. – S.25–28.
42. Beyer K., Hübschmann K. Korrosionbeständigkeit von Aluminiumen unter definierten Herstellungs und Verarbeitungsverfahren. (Teil 2) // *Metalloberfläche.* – 1984. – Vol.38. – No.5. – P. 178–191.
43. Rachev Kh, Stefanova S. Spravochnik po korrozii. – M: Mir, 1980. – S.123–124.
44. Higham P.A., Teer D.Z. Influence of the deposition parameters on the structure of ion-plated chromium // *Thin Solid Films.* – 1979. – Vol.58. – P.121–125.
45. Aksyonov I.I., Bren' V.G., Padalka V.G., Khoroshikh V.M. Ob osobennostyakh protsessa sinteza nitridov pri kondensatsii plazmy metallov // *Khimiya vysokikh energij.* – 1983. – Vol.17. – No.3. – S. 263–265.