

ЗНИЖЕННЯ НАСИЧЕННЯ ВОДНЕМ ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ ПРИ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ КОМПЛЕКСНОЮ ІОННО-ПЛАЗМОВОЮ ОБРОБКОЮ

*Г.Д. Толстолуцька, І.Є. Копанець, В.В. Ружицький, В.А. Білоус, О.С. Купрін,
В.Д. Овчаренко, Р.Л. Василенко, С.О. Леонов*

*Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»,
Харків, Україна*

E-mail: g.d.t@kipt.kharkov.ua

Методом ядерних реакцій виміряні просторово-концентраційні розподіли дейтерію в первинному сплаві цирконію та в сплаві з покриттями CrN, CrAl і Al₂O₃ після насичення з газової фази при температурі 300...600 °С ($P_D = (2...9) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., час – 120 хв) або після іонної імплантації дейтерієм. Встановлено, що в досліджених інтервалах температур і тисків покриття з CrN, CrAl і Al₂O₃ виступають бар'єром і захищають цирконій від взаємодії з ізотопом водню – дейтерієм.

ВСТУП

У процесі експлуатації цирконієві вироби активних зон водоохолоджуючих енергетичних атомних реакторів піддаються корозії в теплоносії. При цьому в результаті взаємодії цирконію з теплоносієм – водою або пароводяною сумішшю – утворюється водень, який поглинається виробами. Кількість водню, що поглинається, суттєво залежить від температури та часу взаємодії виробів з теплоносієм [1]. Поглинений виробами водень різко погіршує механічні властивості конструкційних матеріалів та зменшує термін їх використання.

Крім того, при температурах, вищих за 900 °С, може відбуватись пароцирконієва реакція, наслідком якої є швидке накопичення вибухонебезпечного водню [2]. Підвищення температури також призводить до інтенсивного поглинання кисню, що супроводжується окисленням та руйнуванням цирконієвих виробів [3].

Одним з доцільних шляхів підвищення стійкості цирконієвих сплавів до насичення воднем у реакторних умовах є створення бар'єрних для дифузії водню шарів модифікацією поверхні іонно-плазмовою обробкою, яка включає опромінення її газовими та металевими іонами, і осадження вакуумно-дугових конденсатів.

У роботі [4] була наведена методика визначення товщини і композиційного складу плазмових покриттів з нітридів титану і цирконію, отриманих при різних тисках азоту в розрядній камері плазмової установки, а також методик насичення воднем і вимірювання його просторово-концентраційних розподілів у сплаві цирконію первинному і з покриттями. Такі покриття при насиченні дейтерієм (воднем) з газової фази або при іонній імплантації є бар'єром для термоактивованого перенесення дейтерію.

Удосконалення бар'єрних шарів для захисту від взаємодії з теплоносієм в аварійних ситуаціях йде по шляху використання малоактивуючих матеріалів. Використовуються покриття композиційного складу CrAl, CrN та Al₂O₃, в основі яких лежать жаростійкий Cr + пластичний Al. Вакуумно-дугові

покриття α -Al₂O₃ широко досліджувалися в останні роки. Зокрема, в [5] показано, що такі покриття (товщиною 1 мкм) зменшили проникнення водню крізь сталь Eurofer на три порядки.

Метою роботи було дослідження водневої проникності покриттів CrN, CrAl і Al₂O₃ на зразках сплаву Zr1%Nb в умовах їх насичення ізотопом водню – дейтерієм з газового середовища.

1. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

На установці «Булат-3Т» вакуумно-дуговим методом з фільтрованої металеві плазми сформовані наноструктуровані складно леговані покриття з високою корозійною стійкістю та термостабільністю на основі алюмінію і хрому та їх нітридів і оксидів. На плоскі зразки, виготовлені з відрізків твельних трубок (сплав Zr1%Nb) осаджувалися безкрапельні покриття з використанням прямолінійних фільтрів плазмових потоків.

Перед нанесенням покриттів поверхня зразків піддавалась бомбардуванню іонами аргону та хрому при негативному потенціалі від 0,5 до 1,35 кВ, таким чином, щоб температура зразків не перевищувала 500 °С. Товщини покриттів складали: CrAl – 10; CrN – 1,5 і Al₂O₃ – 2,5; 6 і 8 мкм.

Насичення зразків дейтерієм здійснювали у вакуумній камері, схема якої показана на рис. 1. Ізотоп водню дейтерій використовували з метою виключення впливу водню (H₂), що може потрапити в матеріал з навколишнього середовища, та для підвищення точності вимірів.

Досліджувані матеріали встановлювалися в камері. При досягненні в ній тиску залишкових газів на рівні $3 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. зразки обезгажувалися короткочасним нагрівом до T = 550 °С, після чого в камеру напускали дейтерій до тиску $P = (2...9) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Температура зразків у процесі насичення становила 350...600 °С, її значення контролювали хромель-алюмелевою термопарою. У таких умовах зразки витримували протягом 120 хв. Потім надходження дейтерію перекривалось, нагрів зразків вимикався і система відкачувалась до тиску $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.

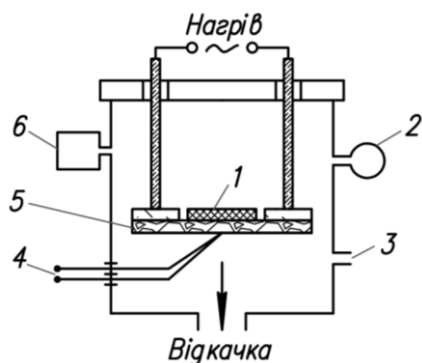


Рис. 1. Схема вакуумної камери для насичення покриттів дейтерієм із газової фази:
 1 – зразок; 2 – датчик тиску; 3 – напуск газу;
 4 – термопара; 5 – підкладка;
 6 – датчик мас-спектрометра

Після охолодження зразків до кімнатної температури проводили вимірювання вмісту дейтерію в них методом ядерних реакцій.

Просторовий розподіл дейтерію по глибині в матеріалах вимірювали за допомогою реакції $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$. Результатом проходження ядерної реакції є народження двох частинок: протона і ^4He . Пучок іонів $^3\text{He}^+$ з енергіями від 0,3 до 1,4 МеВ отримували за допомогою електростатичного прискорювача ЕСУ-2.

При необхідності аналізу великих глибин більш привабливим є варіант зворотнього розсіювання з аналізом енергетичних спектрів протонів. Схема експерименту з розсіювання та вимірювання виходу протонів у геометрії «назад», яка використовувалась в роботі, наведена на рис. 2.

Прискорювач Ван де Граафа
 $^3\text{He}^+$, $E=0,3-1,4$ МеВ

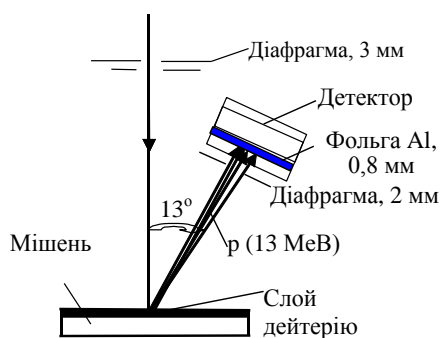


Рис. 2. Схема експерименту в геометрії розсіювання назад

Методика визначення профілю залягання дейтерію в матеріалах включає в себе прецизійну вимірвальну техніку та обробку енергетичних спектрів одного з продуктів ядерної реакції $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$ (протонів) за допомогою алгоритму регуляризації. Для вилучення із енергетичних спектрів профілів розподілу дейтерію розроблена програма «HELEN». Більш докладний опис методики вимірювання концентрації дейтерію в матеріалах приведено в [6].

2. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

З метою тестування методики насичення та подальшого порівняння проникнення дейтерію в сплав цирконію з покриттями спочатку досліджували його проникнення в сплав $\text{Zr}1\%\text{Nb}$. Відомо, що в досліджуваному інтервалі температур водень і його ізомери мають хорошу рухливість у сплаві цирконію [1].

На рис. 3 наведені профілі розподілу дейтерію в сплаві $\text{Zr}1\%\text{Nb}$, насиченого при температурах 350, 450 і 550 °С, при тиску дейтерію $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. протягом 120 хв. Видно, що дейтерій реєструється на всій глибині, доступній для аналізуючих іонів $^3\text{He}^+$ з енергією 1,4 МеВ, при цьому його концентрація зростає з підвищенням температури.

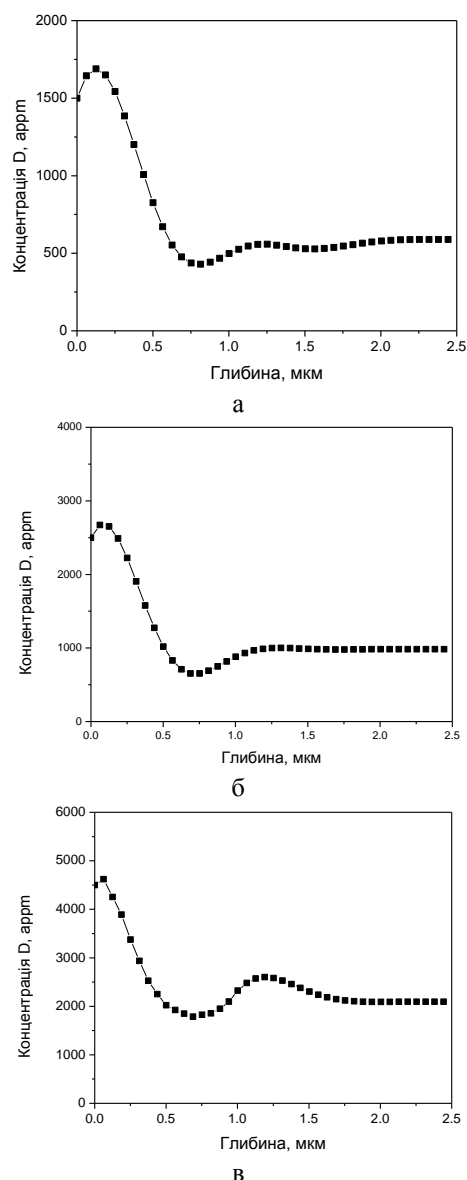


Рис. 3. Розподіл дейтерію по глибині (■) у первинному $\text{Zr}1\%\text{Nb}$, дейтерованому з газової фази при температурі 350 (а), 450 (б) та 550 °С (в)

На рис. 4 наведені енергетичні спектри протонів реакції $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$ для зразків $\text{Zr}1\%\text{Nb}$ в початковому стані і з покриттями з Al_2O_3 , CrAl і CrN , дейтерованих з газової фази при температурі 350 °С.

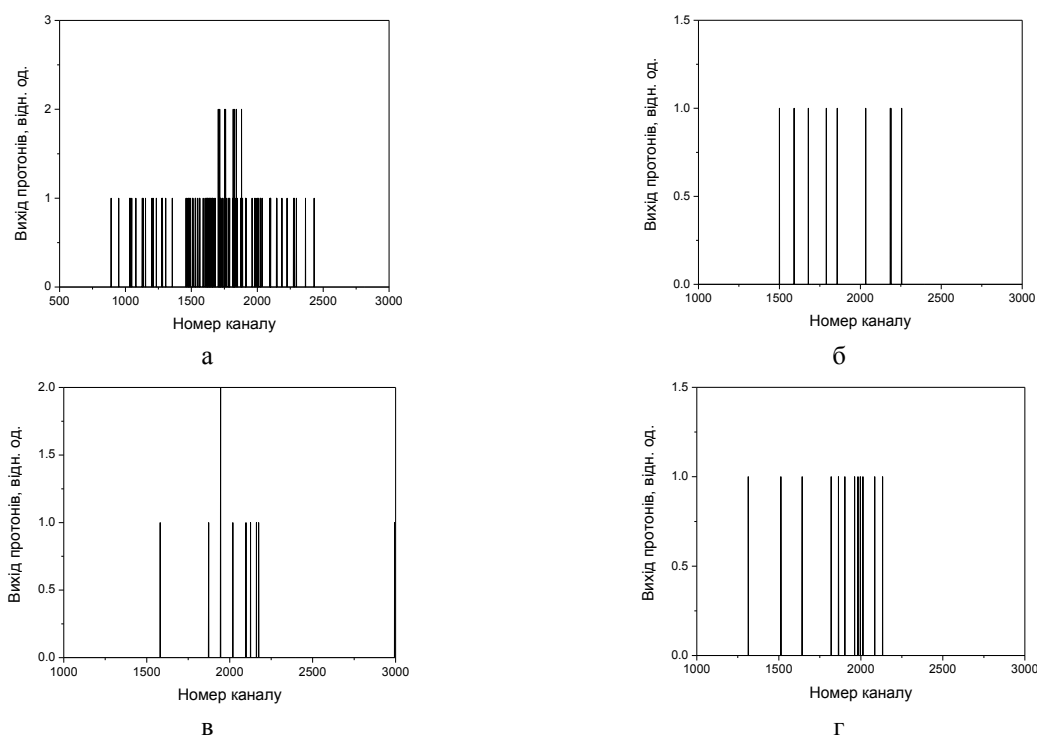


Рис. 4. Енергетичні спектри протонів реакції $D^3\text{He}, p^4\text{He}$ для зразків Zr1\%Nb в початковому стані (а) і з покриттями Al_2O_3 (б), CrAl (в) і CrN (г), дейтерованих з газової фази при температурі 350°C

Як видно з порівняння спектрів, наведених на рис. 4, сигнал від дейтерію для зразків з покриттям в області 1000...2500 каналів на два порядки менший порівняно з сигналом для зразків Zr1\%Nb у первинному стані.

Вихід протонів із зразків з покриттям у всьому інтервалі енергій аналізуючого пучка, що використовувались в експерименті, був дуже низьким, настільки, що застосовувати програму «HELEN» для вилучення концентраційних залежностей було неможливим.

Для оцінки імовірного проникнення водню в покриття проводили порівняння енергетичних залежностей інтегральних виходів протонів, отриманих при аналізі зразків з Zr1\%Nb без і з покриттями різного складу, насичених дейтерієм при тиску $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. протягом 2 год. На рис. 5–7 наведені гістограми енергетичних виходів при різних температурах насичення.

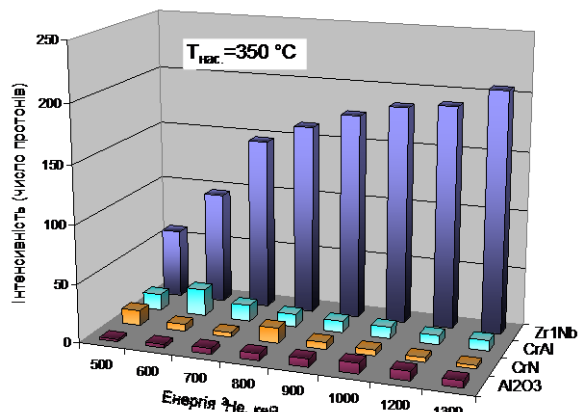


Рис. 5. Енергетичні залежності інтегральних виходів протонів для зразків Zr1\%Nb з покриттями і без, насичених дейтерієм при температурі 350°C

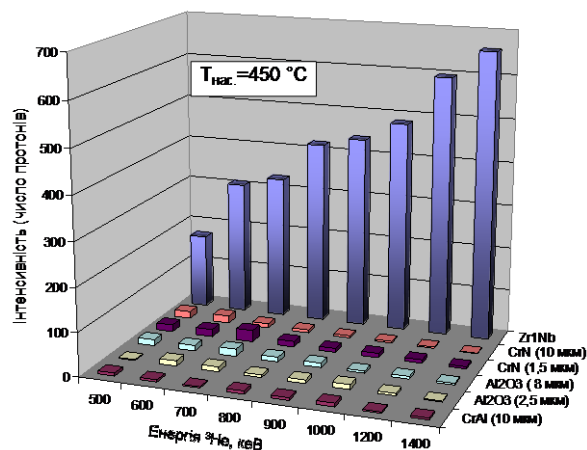


Рис. 6. Енергетичні залежності інтегральних виходів протонів для зразків Zr1\%Nb з покриттями і без, насичених дейтерієм при температурі 450°C

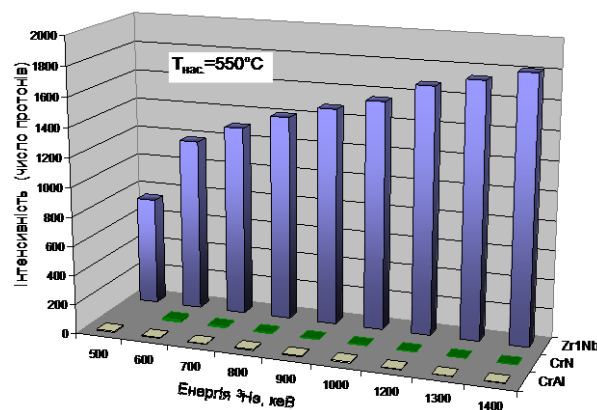


Рис. 7. Енергетичні залежності інтегральних виходів протонів для зразків Zr1\%Nb з покриттями і без, насичених дейтерієм при температурі 550°C

Порівняння даних, наведених на гістограмах (див. рис. 5–7), показує, що в усьому інтервалі енергій аналізуючого пучка інтегральний вихід протонів для насиченого дейтерієм сплаву Zr1%Nb без покриття на два, а при $T_{\text{нас}} = 550^\circ\text{C}$ навіть на три порядки більше, ніж для Zr1%Nb з покриттям.

Не нульовий вихід протонів для всіх досліджених покриттів, особливо при температурі насичення 350°C , їх атипова залежність від енергії пучка, що аналізує, а саме більший вихід при енергіях, які не відповідають максимуму в перетині реакції (рис. 8), зниження виходу протонів при повторному вимірюванні свідчать про утворення практично моношару дейтерію на поверхні.

Можливо – це накопичення дейтерію в несучільностях і дефектах на поверхні покриттів. На рис. 9 наведено мікрофотографії поверхні покриттів CrAl, CrN і Al_2O_3 , на яких видно недосконалість морфології поверхні.

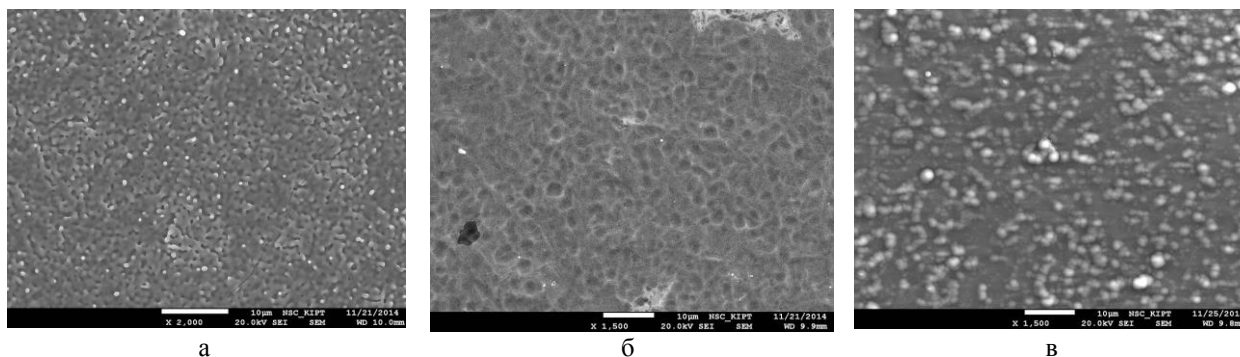


Рис. 9. Мікрофотографії поверхні покриттів CrAl (а), CrN (б) і Al_2O_3 (в)

Для дослідження водневої проникності в умовах створення радіаційних дефектів зразків з Zr1%Nb в початковому стані та з покриттям CrN було проведено їх опромінювання іонами дейтерію з енергією 15 кеВ/D до дози $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. На рис. 10 наведено просторово-концентраційні розподіли дейтерію після опромінення зразків Zr1%Nb без покриття при температурі 350°C . Зразок мав товщину $\sim 0,5 \text{ мм}$. Час опромінення дорівнював

0,5 год. За цей час дейтерій перерозподілювався по всьому зразку Zr1%Nb. Як видно з рис. 10,б, з тильного по відношенню до опромінюваної поверхні боку зразка фіксується помітна концентрація дейтерію.

У той же час у покритті CrN, як видно з рис. 11, він залишився в зоні, що, в межах помилки експерименту, збігається з розрахунковим значенням пробігу дейтерію з енергією 15 кеВ в CrN [7].

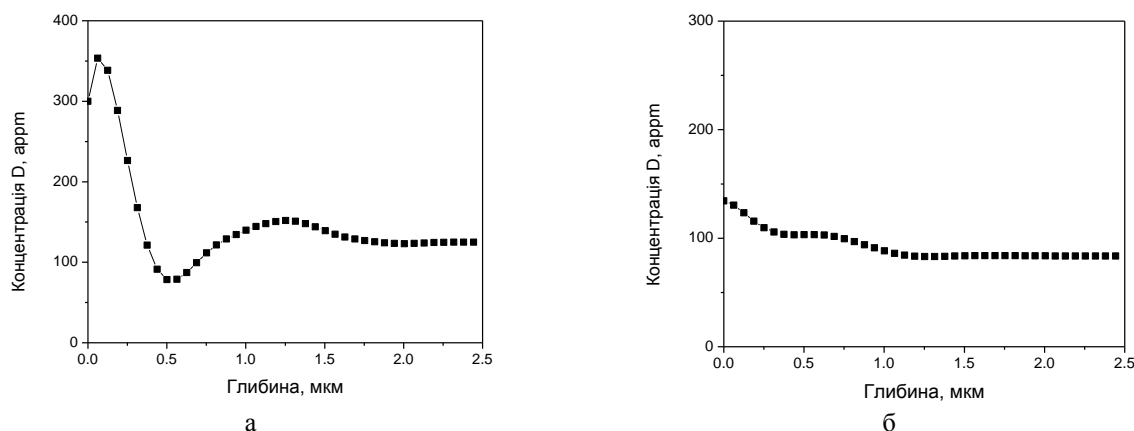


Рис. 10. Розподіл за глибиною дейтерію, іонно-імплантованого з енергією 15 кеВ/D при температурі 350°C до дози $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ у зразок Zr1%Nb без покриття: з боку опромінення (а) і тильного по відношенню до опромінюваної поверхні (б)

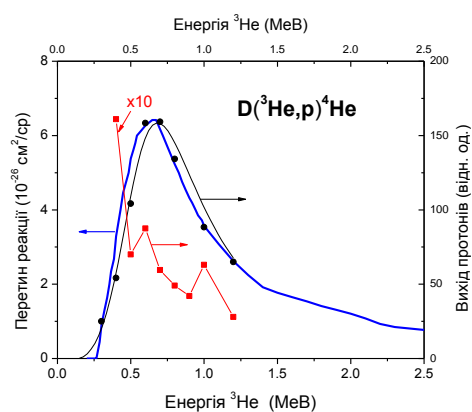


Рис. 8. Енергетичні залежності перетину реакції (блакитне), інтегральних виходів протонів з насичених дейтерієм зразків з покриттям CrN (червоне) та шарів дейтерію товщиною 100 нм (чорне)

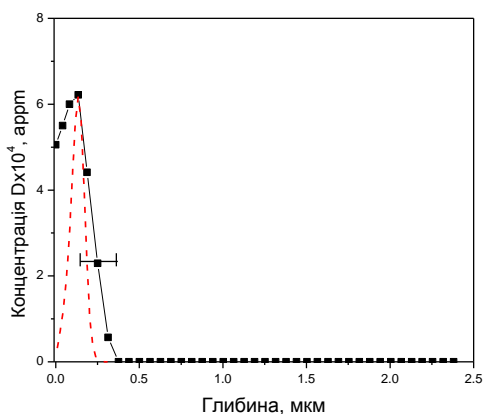


Рис. 11. Розподіл за глибиною дейтерію, іонно-імплантованого з енергією 15 кеВ/D при температурі 350 °С до дози $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в покриття із CrN

ВИСНОВКИ

Досліджено водневу проникність плазмових безкрапельних покриттів типу CrN, CrAl і Al₂O₃, осаджених на сплав Zr1%Nb в умовах дії дейтерію з газової фази.

Встановлено, що:

- у дослідженому інтервалі температур і тисків дейтерію покриття виступають бар'єром і захищають цирконій від взаємодії з ізотопом водню;
- при насиченні зразків дейтерієм з газової фази дейтерій не проникає в об'єм покриттів, адсорбуючись в їх приповерхневих областях;
- при імплантації іонів дейтерію в покриття CrN на сплаві Zr1%Nb спостерігається його фіксація в межах пробігу іонів на відміну від перерозподілу його по всьому об'єму сплаву без покриття.

БІБЛОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Б.А. Калинин, А.А. Шмаков. Поведение водорода в реакторных сплавах циркония // *Физика и химия обработки материалов*. 2005, №1, с. 78-84.
2. S.J. Zinkle, K.A. Terrani, J.C. Gehin, L.J. Ott, L.L. Snead. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective // *Journal of Nuclear Materials* (448). 2014, p. 374-379.
3. Y. Yan, T.A. Burtseva, M.C. Billone. High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110 // *Journal of Nuclear Materials* (393). 2009, p. 433-448.
4. Г.Д. Толстолуцкая, И.Е. Копанец, В.В. Ружицкий, В.А. Белоус, А.В. Никитин. Элементный состав и толщины покрытий для защиты сплава Zr1Nb от насыщения водородом // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2014, №1(89), с. 184-188.
5. D. Levchuk, F. Koch, H. Maier, H. Bolt. Deuterium permeation through Eurofer and α -alumina coated Eurofer // *Journal of Nuclear Materials* (328). 2004, p. 103-106.
6. А.И. Жуков, В.Ф. Рыбалко, Г.Д. Толстолуцкая, И.Е. Копанец, Л.С. Верхоробин. Определение профиля залегания дейтерия в материалах по выходу продуктов ядерных реакций // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1992, №1(58), 2(59), с. 133-135.
7. www.srim.org. Version – SRIM-2006.02.

Статья поступила в редакцию 15.01.2015 г.

СНИЖЕНИЕ НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КОМПЛЕКСНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКОЙ

Г.Д. Толстолуцкая, И.Е. Копанец, В.В. Ружицкий, В.А. Белоус, А.С. Куприн, В.Д. Овчаренко, Р.Л. Василенко, С.А. Леонов

Методом ядерных реакций измерены пространственно-концентрационные распределения дейтерия в исходном сплаве циркония и в сплаве с покрытиями CrN, CrAl и Al₂O₃ после насыщения из газовой фазы при температуре 300...600 °С ($P_D = (2...9) \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., время – 120 мин) или после ионной имплантации. Установлено, что в исследованных интервалах температур и давлений покрытия с CrN, CrAl и Al₂O₃ выступают барьером и защищают цирконий от взаимодействия с изотопом водорода – дейтерием.

REDUCTION OF HYDROGEN SATURATION OF ZIRCONIUM ALLOYS USING A MODIFICATION OF THE SURFACE DUE TO COMPLEX ION-PLASMA TREATMENT

G.D. Tolstolutskaia, I.E. Kopanets, V.V. Ruzhitsky, V.A. Belous, A.S. Kuprin, V.D. Ovcharenko, R.L. Vasilenko, S.A. Leonov

The method of nuclear reactions measured depths-concentration distribution of deuterium in the initial zirconium alloy and alloy coated with CrN, CrAl and Al₂O₃ after saturation of the gas phase at a temperature of 300 ... 600 °C ($P_D = (2...9) \cdot 10^{-5}$ mm Hg, period – 120 min) or by ion implantation. It was established that in the investigated range of temperatures and pressures coatings CrN, CrAl and Al₂O₃ are the barrier and protect the zirconium from the interaction with the isotope of hydrogen – deuterium.