

ВАКУУМНОЕ АКТИВИРОВАННОЕ ДИФФУЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ И ЭРОЗИОННО-СТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ ЯДЕРНЫХ И ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н.В. Ковтун

*Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт",
г. Харьков, Украина*

E-mail: pavlenko@kipt.kharkov.ua, тел. (0572) 356-882

Розглянуто деякі питання фізико-хімії процесу одержання захисних покриттів шляхом дифузійного насичення металів бором у вакуумі в присутності активатора. У якості активатора був використаний хлористий натрій. Проведено термодинамічний розрахунок рівноважного складу газового середовища в умовах насичення вогнетривких металів бором при температурах 1300...1600 К та тисках $760 \dots 10^{-3}$ мм рт.ст. Проведено дослідження кінетики та фазоутворення у системах Mo, Nb, Ti, Zr-B, а також подані деякі результати відносно корозійної стійкості та зносостійкості покриттів на основі бору.

Рассмотрены некоторые вопросы физико-химии процесса получения защитных покрытий путем диффузионного насыщения металлов бором в вакууме в присутствии активатора. В качестве активатора использовался хлористый натрий. Проведен термодинамический расчет равновесного состава насыщающей газовой среды при борировании тугоплавких металлов в интервале температур 1300... 1600 К и давлений $760 \dots 10^{-3}$ мм.рт.ст. Проведены исследования кинетики и фазообразования в системах Mo, Nb, Ti, Zr-b, а также представлены некоторые результаты по коррозионной стойкости и износостойкости боридных покрытий.

Some questions about physical-chemistry process of forming protective coatings through diffusion saturation of metals by boron in vacuum in the presence of activator are considered in the article. Sodium chloride was used as activator. Thermodynamic calculation of balanced composition of gas medium by boroning of the refractory metals in space of temperatures 1300K...1600 K and pressures $760 \dots 0,001$ mm Hg are conducted. Researches in kinetics and phasemaking in system Mo, Nb, Ti, Zr-b are carried out, and also some results on corrosion stability and wear capability of boron coatings are presented.

На данном этапе развития атомной энергетики и разработки термоядерных реакторов возникают новые материаловедческие проблемы, обусловленные дальнейшим повышением надёжности, требованиями безопасной работы и обеспечением экологической чистоты окружающей среды при эксплуатации атомных электростанций (АЭС) и термоядерных установок (ТЯУ).

После аварии на Чернобыльской АЭС в значительной мере повысились требования к конструкциям, особенно находящимся в активной зоне, как с точки зрения радиационной безопасности, так и пожарной. В частности, появилась необходимость в защите целого ряда конструкций, изготовленных из углеродных материалов, от возможного возгорания в кислородсодержащих средах при повышенных температурах.

С другой стороны, при разработке ТЯУ до последнего времени считалось, что для первой стенки и отдельных узлов термоядерного реактора необходимо использовать только конструкционные материалы, состоящие из элементов с малым атомным номером Z . Однако, как показали эксперименталь-

ные исследования последних лет, такие материалы подвержены интенсивной эрозии, что неблагоприятно сказывается на параметрах плазмы. По этой причине в настоящее время ведутся всесторонние исследования по изучению возможности использования в качестве конструкционных материалов ТЯУ тугоплавких металлов, например, молибдена, вольфрама или углеродных материалов с твёрдыми покрытиями.

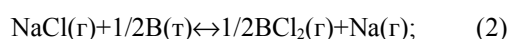
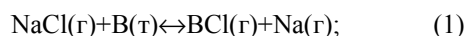
В работе [1] указывается, что конечной целью исследований материалов с большим Z является установление допустимого уровня концентрации их в плазме. Одним из наиболее подходящих материалов для защитных покрытий может быть молибден, который существенно снижает скорость эрозии углерода в процессе взаимодействия его с плазмой. Высказывается мнение [2], что на следующем этапе развития термоядерных устройств в качестве контактирующего с плазмой материала может рассматриваться вольфрам. В виде компактного материала и покрытия, полученного из газовой фазы и плазменным насыщением, вольфрам исследовался по ряду характеристик, в том числе плазменной эрозии и

термической адгезии. Авторы работ [3,4] изучали эрозию боридных и карбидных покрытий из титана и вольфрама на графите. Было установлено, что указанные покрытия являются достаточно эффективными, при этом покрытия из карбида вольфрама в два раза также уменьшают приток примесей в плазму. В литературе имеется достаточное количество публикаций, которые посвящены созданию различных защитных покрытий, в частности, в работах [5,6] рассмотрены некоторые вопросы термодинамики, кинетики и механизма массопереноса насыщающего элементов кремния и титана в широком диапазоне давлений и температур при использовании в качестве активатора паров хлористого натрия.

В связи с тем, что одной из предполагаемых составляющих комплексных антикоррозионных и эрозионно-стойких покрытий на металлах и графите является борид, в настоящей работе исследованы некоторые вопросы термодинамики, кинетики и структурообразования в процессе формирования боридных покрытий на тугоплавких металлах методом вакуумного активированного диффузионного насыщения. Кроме этого, с целью определения возможности создания новых конструкционных материалов, удовлетворяющих всё возрастающим требованиям надёжности и эффективной эксплуатации АЭС и ТЯУ, была проведена оценка эксплуатационных характеристик, в частности, жаростойкости и твёрдости защитных покрытий на графите и тугоплавких металлах.

В литературе [7-10] достаточно широко представлены исследования процесса борирования материалов, в том числе и тугоплавких металлов и сплавов. Описаны различные схемы, составы насыщающих сред и пути формирования боридных покрытий. Однако следует отметить, что в опубликованных работах сравнительно мало данных о получении боридов в вакууме; сведения о получении боридов путём активированного вакуумного диффузионного насыщения подложки бором в литературе отсутствуют. В связи с тем, что состав, структура, а следовательно, и эксплуатационные характеристики покрытия находятся в существенной зависимости от условий их получения, в работе рассмотрены особенности получения боридных покрытий при реализации различных технологических схем. В качестве активатора для процесса вакуумного диффузионного насыщения поверхности металлов бором был выбран хлористый натрий, который в процессе диффузионного насыщения не создаёт экологически вредных веществ [5,6].

Образование газообразной насыщающей смеси при борировании в порошке бора с использованием активатора – хлористого натрия происходит путём взаимодействия паров NaCl с бором. Этот процесс может быть описан химическими реакциями (1,2,3), возможность протекания которых была установлена путём расчёта их свободной энергии Гиббса:



При этом для изобарно-изотермического потенциала можно записать следующие уравнения:

$$K_1 = \frac{P_{\text{BCl}} \cdot P_{\text{Na}}}{P_{\text{NaCl}} \cdot a_{\text{B}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{RT}\right); \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{BCl}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{Na}}}{P_{\text{NaCl}} \cdot a_{\text{B}}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{RT}\right); \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{P_{\text{BCl}_3}^{1/3} \cdot P_{\text{Na}}}{P_{\text{NaCl}} \cdot a_{\text{B}}^{1/3}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_3}{RT}\right); \quad (6)$$

где K_1, K_2, K_3 и $\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3$ – соответственно константы равновесия и изменения свободных энергий Гиббса для реакций (1-3); $P_{\text{Na}}, P_{\text{NaCl}}, P_{\text{BCl}}, P_{\text{BCl}_2}, P_{\text{BCl}_3}$ – парциальные давления газообразных компонентов; a_{B} – активность бора.

Для получения независимой системы уравнений выражения (4-6) необходимо дополнить уравнениями суммарного давления газообразных компонент системы

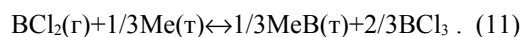
$$P_{\Sigma} = P_{\text{Na}} + P_{\text{NaCl}} + P_{\text{BCl}} + P_{\text{BCl}_2} + P_{\text{BCl}_3} \quad (7)$$

и их количества

$$N_{\text{NaCl}} = n_{\text{BCl}} + 2n_{\text{BCl}_2} + 3n_{\text{BCl}_3} + n_{\text{NaCl}}. \quad (8)$$

При расчёте принимали активность бора $a_{\text{B}}=1$ и количество вступающих во взаимодействие исходных компонент хлористого натрия и бора, равными 1 моль. Решение системы было выполнено для диапазона давления в системе В + NaCl $P_{\Sigma}=1$ атм $\dots 10^{-3}$ мм рт.ст. и интервала температур $T = 1300 \dots 1600$ К. В таблице приведены количества в молях газообразных компонент для трёх давлений. Из приведенных в ней данных следует, что с повышением температуры и понижением давления доля используемого хлорида натрия возрастает, составляя более 50% при давлении $P_{\Sigma}=10^{-3}$ мм рт.ст. и температуре $T=1600$ К. Соотношение газообразных компонент, хлоридов бора также меняется с изменением давления и температуры. При низких температурах и высоком давлении преобладающим компонентом в газовой среде из числа хлоридов является BCl_3 . С повышением температуры и понижением суммарного давления в системе В + NaCl преобладающей составляющей газовой смеси является хлорид бора BCl . Из вышеизложенного следует, что, меняя температуру и давление в реакционной зоне диффузионного активированного борирования, можно регулировать как внешний, так и внутренний массоперенос в системах Ме - В.

Формирование диффузионных боридных покрытий на металлах будет происходить в соответствии с реакциями диспропорционирования соответствующих хлоридов бора:



Приведенные реакции, сопровождающие процесс вакуумного активированного борирования, свидетельствуют о том, что для повышения производительности процесса газовая фаза в реакционной

зоне должна содержать преимущественно низшие хлориды бора.

В работе были проведены исследования фазообразования в системах Mo, Nb, Ti, Zr-B при активированном диффузионном насыщении при давлении остаточных газов $10^{-3} \dots 10^{-5}$ мм рт.ст. Время диффузионного отжига варьировалось от 0,5 до 5 ч, температура диффузионного отжига изменялась в интервале 1220...1520 К. Толщина диффузионного слоя определялась металлографически на приборе МИМ-7 и контролировалась по привесу образцов, микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3. Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий выполнялась на дифрактометре ДРОН-3 в медном K_{α} - излучении с применением никелевого фильтра.

Состав равновесной газовой смеси в системе NaCl – В

Соединение	T= 1300 К	T = 1400 К	T = 1500 К	T = 1600 К
P = 760 мм рт.ст				
BCl	$2,77 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$8,72 \cdot 10^{-5}$	$3,42 \cdot 10^{-4}$
BCl ₂	$4,60 \cdot 10^{-8}$	$2,93 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$5,33 \cdot 10^{-6}$
BCl ₃	$5,68 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$3,51 \cdot 10^{-4}$
Na	$1,733 \cdot 10^{-4}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$	$7,52 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$
NaCl	0,9998	0,9996	0,9992	0,9986
P = 1 мм рт.ст.				
BCl	$3,61 \cdot 10^{-4}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$6,79 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-2}$
BCl ₂	$1,02 \cdot 10^{-6}$	$4,42 \cdot 10^{-6}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
BCl ₃	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$2,55 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$9,96 \cdot 10^{-5}$
Na	$1,012 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$7,34 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-2}$
NaCl	0,9989	0,9973	0,9926	0,9807
P = 10^{-3} мм рт.ст.				
BCl	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$7,12 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-1}$	$5,17 \cdot 10^{-1}$
BCl ₂	$2,81 \cdot 10^{-6}$	$5,78 \cdot 10^{-6}$	$9,53 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
BCl ₃	$3,07 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$4,02 \cdot 10^{-6}$	$9,16 \cdot 10^{-7}$
Na	$1,916 \cdot 10^{-4}$	$7,12 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-1}$	$5,17 \cdot 10^{-1}$
NaCl	0,9808	0,9287	0,7820	0,4826

В зависимости от условий получения и состава насыщающей среды в диффузионном слое формировались бориды различного состава, при достаточно высокой активности бора, как правило, образовывались высшие бориды. При борировании, например, молибдена в аморфном боре при 1470 К в течение 2

ч образуется слой моноборида MoB толщиной ~ 25 мкм. При борировании титана при 1420 К в течение 1 ч образуется слой бориды толщиной ~ 13 мкм, в диффузионном слое присутствуют две фазы TiB-ромбический и TiB₂-гексагональный. Аналогичные результаты были получены и на других металлах, на

ниобии - NbB₂, на цирконии - ZrB₂. Все указанные бориды имеют достаточно высокую микротвёрдость от 2200 кгс/мм² для NbB до 3500 кгс/мм² для ZrB. Кроме этого, были проведены эксперименты по нанесению боросилицидных на основе тугоплавких металлов покрытий на графит. Показано, что покрытие из HfB₂+WSi₂ на графите марки АРВ обладает не только достаточно высокой микротвёрдостью, но и жаростойкостью. Например, покрытие на основе HfB₂+WSi₂ толщиной 150 мкм защищает графит марки АРВ при температуре 1770 К на воздухе в течение 40...45 часов.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что разработанный метод вакуумного активированного диффузионного насыщения обеспечивает получение на тугоплавких металлах и углерод-углеродных материалах антикоррозионных и эрозионно-стойких покрытий, которые могут быть использованы при создании устройств и установок для ядерной и термоядерной энергетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tanabe, N. Noda, H. Nakamura. Review of High Z Materials for PSJ Applications. Received APV, 30, 1992
2. Y. Hirooka, M. Bourham, J.N. Brooks Evaluation of Tangsten as a Plasma-Facing Material for steady state Magnetic Fusion Devices // *UCLA PPG* 1430 May 1992.
3. Kenji Morita, Kohicahi Mori and Y. Muto. Flux Dependence of Metal Sputtering from Metal-Carbon Composite Materials in the Hight Temperature. Regime 18 th Int.Conf. on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices March 30 - April 3, 1992, Monterey, California, been Submitted.
4. K. Nakamura, S. Suzuki, M. Dairaku, K. Yokoyame, Y. Okumure, T. Suruki, R. Jimbou, V. Bandourko and M.Akiba. Disruption and Sputtering erosion on SiC doped CFC // *Journal of Nuclear Materials* 1998, v.258-263, p.828-833.
5. В.И. Змий, С.Г. Руденький. Реакционная диффузия и внешний массоперенос при вакуумном активированном диффузионном насыщении металлов. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*, 1998, вып.5(71), с.86-88.
6. В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н.В. Ковтун. Процесс массопереноса при вакуумном активированном титанировании углеродных материалов. // *Вопросы атомной науки и техники. . Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*, 1998, вып.1(67), 2(68), с.135-137.
7. В.П. Глухов. Боридные покрытия на железе и сталях // Киев: Наукова думка, 1970, 208 с.
8. Химико-термическая обработка металлов и сплавов: Справочник / Под ред. Ляховича Л.С. М.: "Металлургия", 1981, 424с.
9. В.Ф. Лабунц, Л.Г. Ворошнин, М.В. Киндрачук. Износостойкие боридные покрытия // Киев: «Техника», 1989, 158с.
10. А.С. Иванов, А.Н. Соколов. Поверхностное упрочнение низкоуглеродистых мартенситных сталей борированием // *МиТОМ*. 1998, №7, с.6-8.