

УДК 669.296/.8..5'69 + 66.094.1/2

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ЦИРКОНИЕВЫМ СПЛАВОМ С ВАКУУМНЫМИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

*Л.В. Селезнева, Б.В. Бушмин, Ю.В. Дубровский, И.А. Хазов (ОП НПЦ «ИНТЕКО» ГП «Красная Звезда»), Е.А. Денисов, А.А. Курдюмов (НИИ физики Санкт-Петербургского государственного университета)*

Приведены результаты экспериментального сравнительного исследования защитных свойств вакуумных ионно-плазменных покрытий на циркониевой подложке от воздействия водородосодержащих сред. Разработана технология очистки поверхности и формирования промежуточного подслоя на циркониевой подложке. Эффективность нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий электродуговым способом на образцы из циркониевого сплава подтверждена экспериментально методом высокотемпературной экстракции в ток газа-носителя и автоклавными испытаниями. Экспериментально показано, что ионно-плазменные покрытия Ti—TiN, TiN, Cr—TiN на циркониевом сплаве защищают металл от насыщения его водородом при эксплуатации в водородосодержащих средах.

THE INTERACTION BETWEEN THE HYDROGEN AND THE ZIRCONIUM ALLOY WITH VACUUM ION-PLASMOUS PLATINGS. L.V. SELEZNEVA, B.V. BUSHMIN, Yu.V. DUBROVSKII, I.A. HAZOV, E.A. DENISOV, A.A. KURDYUMOV

Results of experimental comparison research of protective characteristics of vacuum ion-plasmas coating on zirconium base from hydric medium effect are produced. Technologies of surface complete cleaning and of formation of interlayer on zirconium base are developed. Effectiveness of vacuum ion-plasmas plating is verified by experiments (autoclave test and high-temperature extraction in gas-carrier current). It is shown by experiments that vacuum ion-plasmas coatings on zirconium base such as Ti—TiN, TiN, Cr—TiN protect a metal from hydrogen saturation during use of zirconiumware in hydric medium.

Проблема защиты от деструктивного воздействия водорода металлоконструкций, эксплуатируемых в водородосодержащих средах, весьма актуальна. Особенно это важно для таких склонных к наводороживанию и охрупчиванию материалов, как цирконий и его сплавы. Наряду с разработкой новых сплавов перспективным направлением является создание защитных поверхностных слоев, обеспечивающих существенное снижение скорости поглощения водорода основным материалом. Теоретические и экспериментальные аспекты процессов водородопроницаемости и водородного охрупчивания при воздействии молекулярного водорода изложены, в частности, в литературе [1–6].

Как было показано в работах [7, 8], покрытия, сформированные вакуумным ионно-плазменным способом, существенно снижают скорость проникновения водорода сквозь мембраны из никеля и нержавеющей стали. Покрытия в зависимости от их состава снижают водородопроницаемость мембраны из нержавеющей стали толщиной 0,2 мм до 3 порядков при температуре 200–600 °С. Эти результаты позволили выбрать данную технологию для исследования защитных покрытий на цирконии. В ходе работы эта технология была адаптирована для ее применения к «легкоокисляющимся» материалам, таким, как цирконий и его сплавы.

В работе [8] было исследовано влияние покрытий Ti—TiN, Al—TiN, Cr—TiN и Al на наводороживание циркониевого сплава в электролите. Систематизация и анализ полученных результатов позволили сделать выводы о роли покрытий в защите легкоокисляющихся материалов от деструктивного воздействия водорода:

— вакуумные ионно-плазменные покрытия обладают существенными защитными свойствами от проникновения молекулярного, атомарного и ионизированного водорода в легкоокисляющийся гидридообразующий материал, причем применение покрытия Ti—TiN уменьшает наводороживание на 2–3 порядка;

— наряду с материалом покрытия ощутимым фактором защиты от водорода является толщина покрытия. Так, покрытия из нитрида титана различной толщины по-разному взаимодействуют с водородом, например, при толщине 2–3 мкм покрытие незначительно снижает поток водорода, поступающий в материал, а при толщине 7–9 мкм происходит снижение потока водорода более чем на два порядка величины;

— защитные свойства покрытий на легкоокисляющихся гидридообразующих материалах существенно зависят от качества покрытия и адгезии, которая в свою очередь определяется степенью очистки поверхности подложки от окислов, газовых и легко разлагающихся адсорбированных примесей при формировании покрытия, и в конечном итоге определяют ресурс работы конструкционного материала с покрытием.

Целью данной работы является дальнейшее совершенствование технологии подготовки поверхности подложки перед формированием покрытия.

В результате длительных исследований была отработана комплексная технология очистки и подготовки поверхности циркониевой подложки перед нанесением покрытия. Выявлено, что при использовании ионной очистки в атмосфере рабочего газа и оптимальных параметрах энергий ионов достигается такой состав переходной зоны циркониевая подложка—покрытие, когда практически полностью исключается содержание окислов в переходной зоне покрытие—подложка. Это подтверждается рентгеноспектральными исследованиями на установках по методам РСМА и ВИМС (рис. 1–3) на образцах из Zr с покрытием Cr, где образец № 11 с покрытием Cr, а образцы № 18 и 19 с тонким подслоем Cr.



Рис. 1. Диаграмма интенсивности сигнала по кислороду (ВИМС): ■ — № 11; ● — № 18; ▲ — № 19

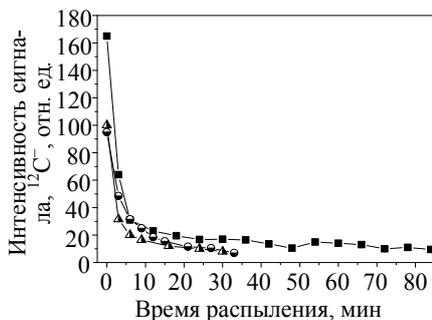


Рис. 2. Диаграмма интенсивности сигнала по углероду (ВИМС): ■ — № 11; ● — № 18; ▲ — № 19

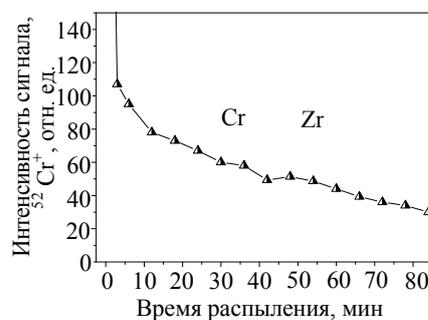


Рис. 3. Диаграмма интенсивности сигнала по хрому (ВИМС): ▲ — № 11

Для подтверждения эффективности полученного способа очистки были проведены исследования образцов с покрытиями в пароводяной среде высоких параметров (автоклав:  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 200\text{—}220\text{ атм}$ ,  $O_2 = 0,005\text{—}0,007\%$  мас.,  $pH = 7$ , 2145 ч), в которой водород является одним из основных коррозионных факторов для циркониевых сплавов (рис. 4—5).

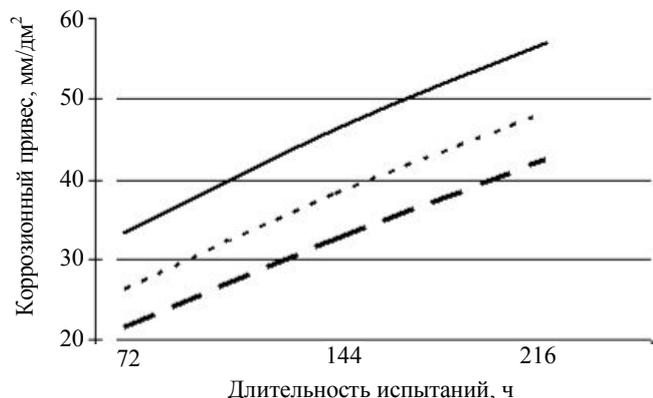


Рис. 4. Зависимость привеса образцов из циркониевого сплава без покрытий и с покрытиями, выполненными по типовой технологии нанесения защитных покрытий: — без покрытия; - - - с покрытием Cr; - - - с покрытием TiN

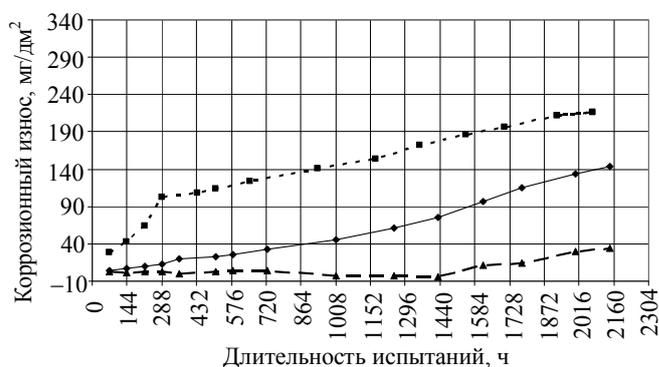


Рис. 5. Зависимость средних значений привесов образцов из циркониевого сплава без покрытий и с покрытиями, выполненными по оптимизированной технологии нанесения защитных покрытий: --■-- без покрытия; —◆— с покрытием Cr; --▲-- с покрытием Cr + Cr

После испытаний, в ходе которых привес покрытых образцов был в 2—5 раз меньше, чем непокрытых, из образцов были изготовлены шлифы и проведен рентгеноспектральный анализ, показавший отсутствие кислорода в переходной зоне покрытие—подложка. Таким образом, можно сказать, что покрытие успешно выдержало испытания. Результаты исследования показали высокую адгезию покрытия за счет очистки поверхности и формирования промежуточного подслоя, что обеспечивает длительность ресурса и хорошие защитные свойства покрытия.

Для оценки наводороживания были проведены автоклавные испытания при том же форсированном режиме ( $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 200\text{—}220\text{ атм}$ ,  $O_2 = 0,005\text{—}0,007\%$  мас.,  $pH = 7$ ), но длительностью 2 цикла по 72 ч, после чего методом высокотемпературной экстракции в ток газа-носителя (высокоочищенного аргона) с хроматографическим окончанием оценено содержание водорода в циркониевых образцах с покрытиями, выполненными по типовой и оптимизированной технологиям. Калибровка установки по водороду выполнялась по стандартным образцам — ГСО титана. В качестве проб использовались навески массой 0,2—0,3 г из образцов циркония, к которым добавлялись ~7 весовых частей никеля, что обеспечивало экстракцию (так как эксперименты с навесками из циркония без добавления никеля не обеспечивали экстракции водорода в ток газа, фон от никеля отфильтровывался в ходе обработки результатов). Образцы с покрытием (Cr—TiN, TiN, Ti—TiN), нанесенным по оптимизированной технологии, показали уменьшение содержания водорода в 3,5 раза по сравнению с образцами с покрытиями по типовой технологии.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- разработана новая технология очистки поверхности и формирования промежуточного подслоя, обеспечивающая высокую адгезию, что увеличивает ресурс и улучшает защитные свойства покрытия;

- применение новой технологии снижает содержание водорода в системе подложка—покрытие в 3—4 раза при наводороживании в условиях автоклава в течение 72 и 144 ч.

Эффективность разработанного специального режима полной очистки и защиты поверхности циркониевой подложки перед нанесением вакуумных ионно-плазменных покрытий подтверждена экспериментально путем проведения длительных автоклавных испытаний с форсированными параметрами по температуре, давлению и концентрации кислорода. Данная технология подготовки поверхности защищена охраняемыми документами.

Последующие исследования следует проводить в направлении оптимизации состава и структуры защитных покрытий, а также разработки многослойных нанопокровов с учетом их физико-химических свойств и характера взаимодействия с водородом каждого из слоев с целью дальнейшего снижения водородопроницаемости.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. — М.: Наука, 1985. 232 с.
2. Гольцов В.А. Водород в металлах. — ВАНТ. Сер. Атомно-водородная энергетика, 1977, вып. 1, с. 65—101.
3. Амаев А.Д. Изучение кинетики поглощения и выделения водорода облученной стали 15X2МФА. — ВАНТ. Сер. Атомное материаловедение, 1979, вып. 1 (4), с. 3.
4. Арчаков Ю.И. Основные пути защиты сталей от водородной коррозии. — Физико-химическая механика материалов, 1967, № 3, вып. 3, с. 337.
5. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Ф.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. — М.: Энергоатомиздат, 1981. 232 с.
6. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. — М.: Metallurgy, 1979. 221 с.
7. Антимонова А.А., Габис И.Е., Дубровский В.А., Денисов Е.А., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А., Полонский, К.Я., Хазов И.А. Кинетика взаимодействия водорода с плазмонапыленным нитридом титана. — В сб.: Аннотации докладов международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-01». Саров, РФЯЦ — ВНИИЭФ, 2—6 апреля 2001 г., с. 43—45.
8. Разработка и выбор состава коррозионно-стойкого в водородосодержащих средах покрытия для легкоокисляющихся материалов. Технический отчет. Москва, НПЦ «ИНТЕКО» ГП «Красная Звезда», 2002, с. 52.

Статья поступила в редакцию 24 марта 2008 г.  
Вопросы атомной науки и техники.  
Сер. Термоядерный синтез, 2008, вып. 2, с. 108—111.

УДК 546.831.620:192 + 533.15

## РАЗВИТИЕ ДЕФЕКТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВОДОРОДА В ЦИРКОНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЯХ РЕАКТОРОВ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ ДО И ПОСЛЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

*С.В. Иванова (Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара)*

Установлена возможность развития технологических дефектов (трещин) в циркониевых изделиях в процессе длительного хранения до постановки в реактор под действием остаточных напряжений и имеющегося в них после изготовления водорода. Рассмотрены условия хранения после эксплуатации циркониевых изделий активных зон реакторов на тепловых нейтронах в воде бассейнов выдержки при реакторах и в хранилищах отработанного ядерного топлива и показана возможность дальнейшего наводороживания этих изделий в процессе хранения. Исследовано влияние водорода, поглощенного при хранении, на трещиностойкость циркониевых изделий и развитие в них дефектов в результате замедленного гидридного растрескивания.

STUDY ON THE POSSIBILITIES FOR DEFECTS DEVELOPMENT IN ZIRCONIUM PARTS OF THERMAL REACTORS IN A LONG-TERM STORAGE DUE TO DIFFUSION OF HYDROGEN AVAILABLE IN THE PARTS. S.V. IVANOVA. Possibility of evolution of the manufacturing defects (cracks) in zirconium items in the process of their long-term storage before loading into a reactor under the effect of residual stresses and hydrogen available in them after fabrication was established. The storage conditions after operation of zirconium items of the reactor core of light-water reactors in water of the cooling ponds at atomic station and in spent-fuel storages were considered and possibility of further hydrogenation of these items during storage was showed. Influence of hydrogen absorbed in the process of storage on fracture toughness of zirconium items and defects evolution in them upon delayed hydride cracking were studied.

Водород попадает в циркониевые изделия уже в процессе их изготовления, а также поглощается циркониевыми изделиями во время работы в водородосодержащих средах. Поэтому в любом циркониевом изделии содержится определенное исходное количество водорода, которое зависит от качества используемых шихтовых материалов, способа производства, среды, в которой выполняются технологические операции на всех стадиях изготовления, технических возможностей используемого оборудования и качества изготовления.