

## ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ CrN, CrAl И Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НА ПРОЦЕСС НАСЫЩЕНИЯ ДЕЙТЕРИЕМ СПЛАВА Zr + 1 % Nb

В. А. Бартак<sup>1</sup>, Г. Д. Толстолицкая<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,  
Харьков, Украина,

<sup>2</sup>Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина

Поступила в редакцию 23.12.2016

В работе была исследована водородная проницаемость плазменных бескапельных покрытий CrN, CrAl и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, осажденных на сплав Zr + 1 % Nb. Для измерения пространственно-концентрационных распределений дейтерия в исходном сплаве циркония и в сплаве с покрытиями после насыщения из газовой фазы при температуре 300–600 °С был использован метод ядерных реакций. Насыщение осуществлялось при давлении дейтерия  $P_D = (2-9) \cdot 10^{-3}$  Па, время насыщения составило 120 мин; также использовался метод ионной имплантации. Было выявлено, что покрытия CrN, CrAl и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выступают защитным барьером, защищая цирконий от взаимодействия с изотопом водорода. Дейтерий не проникает в объем образцов с покрытиями, адсорбируясь в их приповерхностных областях.

**Ключевые слова:** плазменные покрытия, циркониевый сплав, газовая фаза, водородная проницаемость, ядерные реакции.

## ВПЛИВ ПЛАЗМОВИХ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ CrN, CrAl І Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НА ПРОЦЕС НАСИЧЕННЯ ДЕЙТЕРІЄМ СПЛАВУ Zr + 1 % Nb

В. А. Бартак, Г. Д. Толстолицька

В роботі досліджена воднева проникність плазмових безкрапельних покриттів CrN, CrAl і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесених на сплав Zr + 1 % Nb. Для вимірювання просторово-концентраційних розподілів дейтерію у вихідному сплаві цирконію і в сплаві з покриттями після насичення з газової фази при температурі 300–600 °С застосовувався метод ядерних реакцій. Насичення здійснювалося за умов тиску дейтерію  $P_D = (2-9) \cdot 10^{-3}$  Па, час насичення становив 120 хвилин; також застосовувався метод іонної імплантації. Було виявлено, що покриття CrN, CrAl і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> виступають захисним бар'єром, захищаючи цирконій від взаємодії з ізотопом водню. Дейтерій не проникає в об'єм зразків з покриттями, адсорбуючись в їх приповерхневих областях.

**Ключові слова:** плазмові покриття, цирконієвий сплав, газова фаза, воднева проникність, ядерні реакції.

## THE EFFECT OF PLASMA VACUUM ARC COATING CrN, CrAl AND Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ON THE PROCESS OF SATURATION WITH DEUTERIUM ALLOY Zr + 1 % Nb

V. A. Bartak, G. D. Tolstolutska

In this work the hydrogen permeability of plasma not drop coatings CrN, CrAl and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deposited on alloy Zr + 1 % Nb. To measure the space-deuterium concentration distributions in the source of zirconium alloy and alloy coated after saturation of the gas phase at a temperature of 300–600 °С was used method of nuclear reactions. Saturation carried out under conditions of pressure deuterium  $P_D = (2-9) \cdot 10^{-3}$  Pa, the saturation time was 120 minutes; also used the method of ion implantation. It was found that the coating CrN, CrAl and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serve protective barrier, protecting the interaction of zirconium isotope of hydrogen. Deuterium does not penetrate into the bulk samples coated, adsorption their surface areas.

**Keywords:** plasma coatings, zirconium alloy, gas phase, hydrogen permeability, nuclear reactions.

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных причин аварий и скорого выхода из строя узлов атомного реактора является разрушение оболочек ТВЭЛов в результате взаимодействия с изотопами водорода, выделяющимися при взаимодействии циркониевого сплава  $Zr + 1\% Nb$  с теплоносителем. Поглощение тепловыделяющими элементами водорода и, как следствие, резкое ухудшение механических свойств данных конструкционных материалов и сокращение срока их эксплуатации, определяется реакцией  $Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2 + Q$ . К негативным последствиям, вызванным протеканием данной реакции, можно отнести выделение водорода и тепла, охрупчивание оболочек ТВЭЛов, снижение толщины ТВЭЛов за счет окисления, их деформация и плавление, блокирование каналов теплоносителя и прекращение отвода тепла от топлива.

Кроме того, повышение температуры до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к возникновению пароциркониевой реакции, сопровождающейся накоплением взрывоопасного водорода, а также к интенсивному поглощению кислорода и, как следствие, к разрушению циркониевых изделий.

Пороговой для начала реакции  $Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2 + Q$  является температура  $860\text{ }^\circ\text{C}$ . При повышении температуры до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  реакция проходит интенсивно и является самоподдерживающейся. За 10–12 минут реакции оболочка ТВЭЛа окисляется на толщину 0,10–0,15 мм с разогревом до температуры её плавления. Образующийся водород очень взрыво- и пожароопасен и образует газовые пузыри, препятствующие циркуляции теплоносителя, что также сопряжено с прекращением теплосъема с топлива. Таким образом, одной из основных проблем, стоящих перед материаловедами, исследующими циркониевые сплавы, является их защита от деструктивного воздействия  $H_2$ .

Целью данной работы было исследование водородной проницаемости защитных покрытий  $CrN$ ,  $CrAl$  и  $Al_2O_3$ , нанесенных на образцы сплава  $Zr + 1\% Nb$ , изготовленных из отрезков ТВЭЛных трубок, в условиях их насыщения изотопом водорода — дейтерием из газовой среды.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Были изготовлены плоские образцы из отрезков трубок ТВЭЛов, состоящих из сплава  $Zr + 1\% Nb$ . Одним из основных этапов подготовки образцов к насыщению было обезгаживание кратковременным нагревом до  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$  при давлении  $3 \times 10^{-7}$  мм рт. ст.

На установке «Булат-3Т» вакуумно-дуговым методом с помощью фильтрованной металлической плазмы были сформированы наноструктурированные сложнолегированные покрытия с высокой коррозионной стойкостью и термостабильностью на основе алюминия и хрома и их нитридов и оксидов. На плоские образцы, изготовленные из отрезков ТВЭЛных трубок (сплав  $Zr1Nb$ ), осаждались бескапельные покрытия с использованием прямолинейных фильтров плазменных потоков.

Наличие макрочастиц в плазменном потоке является крайне нежелательным во всех областях применения вакуумно-дуговых источников плазмы. Так, при обработке поверхностей макрочастицы значительно ухудшают качество получаемых пленок, приводя к образованию дефектов в конденсате. Для сепарации плазмы и полной очистки плазменного потока от макрочастиц использовалось устройство с асимметричными магнитоэлектрическими транспортирующими полями и с лабиринтной системой экранов для задержки (перехвата) макрочастиц.

Перед нанесением покрытий поверхность образцов подвергалась бомбардировке ионами аргона и хрома при отрицательном потенциале от 0,5 до 1,35 кВ таким образом, чтобы температура образцов не превышала  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Толщины покрытий составляли для  $CrAl_2$  5 мкм, 6 мкм и 8 мкм.

Далее осуществлялось насыщение образцов дейтерием в вакуумной камере. Напуск дейтерия производился до давления  $P = (2-9) \times 10^{-3}$  Па, температура образцов при насыщении составляла  $T = 350-600\text{ }^\circ\text{C}$ , время насыщения — 120 минут. Затем поступления дейтерия прекращалось, нагрев выключался и система откачивалась до давления  $\sim 3 \times 10^{-5}$  Па.

Для диагностики содержания водорода в сплаве циркония использовали метод

ядерных реакций. Пространственное распределение дейтерия по глубине в материалах измерялось при помощи реакции  ${}^3\text{He} + \text{D} \Rightarrow {}^4\text{He} + \text{p}$ . Осуществлялось бомбардирование образца пучком ионов  ${}^3\text{He}^+$  с энергиями от 0,3 до 1,4 МэВ, полученным при помощи ускорителя ЭСУ-2. После этого производилось детектирование протонов при помощи кремниевого полупроводникового детектора с толщиной обедненной зоны порядка 100 мкм и телесным углом  $1,5 \times 10^{-2}$  ст. Для исключения регистрации обратно рассеянных частиц перед детектором была размещена алюминиевая фольга толщиной 0,8 мм.

При разной энергии пучка  ${}^3\text{He}$  он проникает на разную глубину, где происходит взаимодействие с D. Таким образом, были получены кривые выходов протонов от энергии пучка (рис. 1); на основе полученных графиков были рассчитаны концентрации дейтерия при помощи программы HELEN.

Из полученных профилей можно сделать вывод, что дейтерий регистрируется на всей глубине, доступной для анализирующих ионов  ${}^3\text{He}^+$  с энергией 1,4 МэВ, при этом его концентрация возрастает с повышением температуры.

На рис. 2 приведены энергетические спектры протонов реакции  $\text{D}({}^3\text{He}, \text{p}){}^4\text{He}$  для образцов Zr1%Nb в исходном состоянии и с покрытиями из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrAl и CrN, дейтерированными из газовой фазы при температуре 350 °С.

Как видно из сравнения энергетических спектров протонов для образцов в исходном состоянии и с покрытиями из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrAl и CrN, после насыщения из газовой фазы при температуре 350 °С сигнал от дейтерия для образцов с покрытием в области 1000–2500 каналов на два порядка меньше по сравнению с сигналом для образцов без покрытия. Выход протонов из образцов с покрытием был низким, что приводит

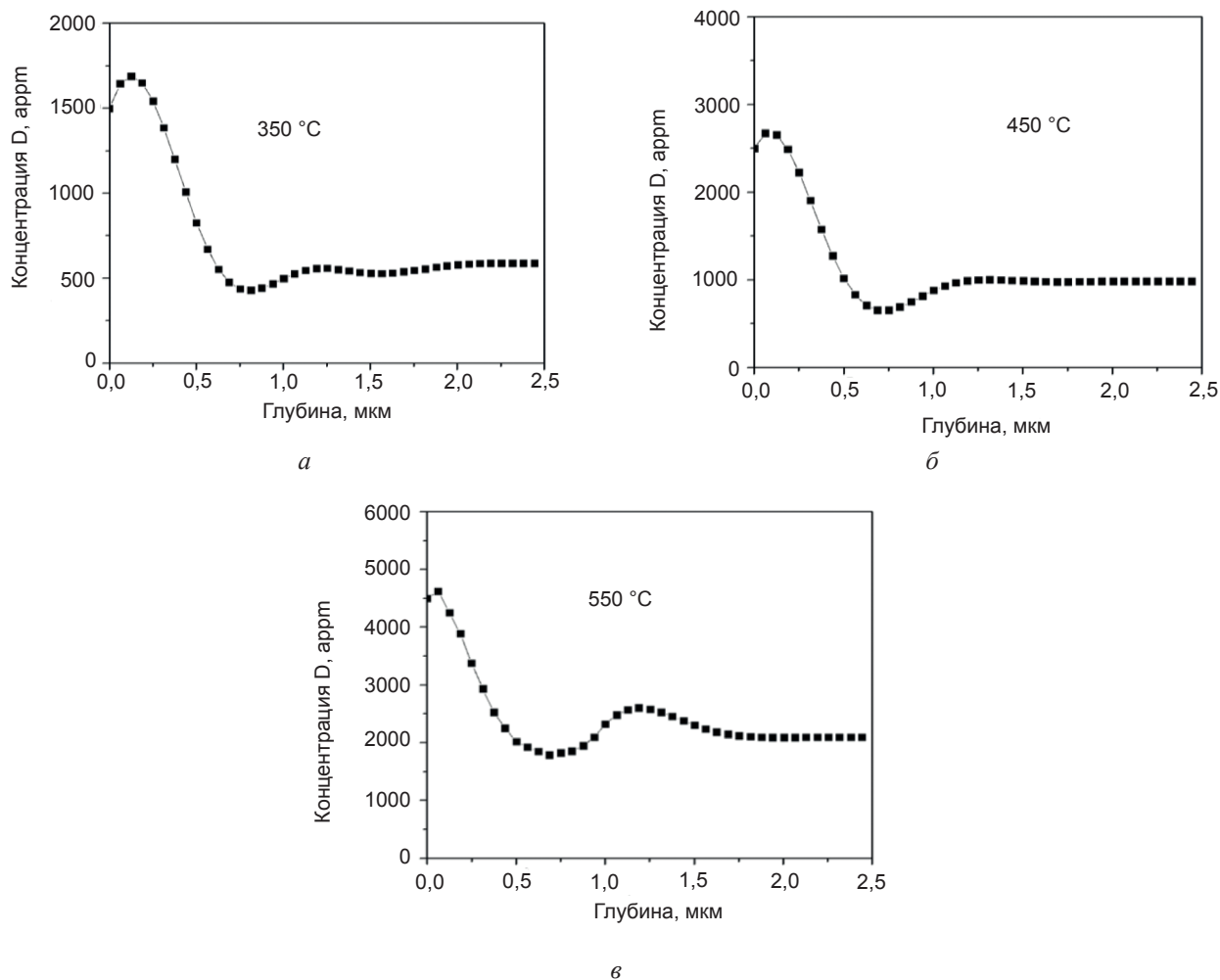


Рис. 1. Распределение дейтерия по глубине в исходном Zr1%Nb, дейтерированном из газовой фазы при температурах: а) 350 °С, б) 450 °С, в) 550 °С

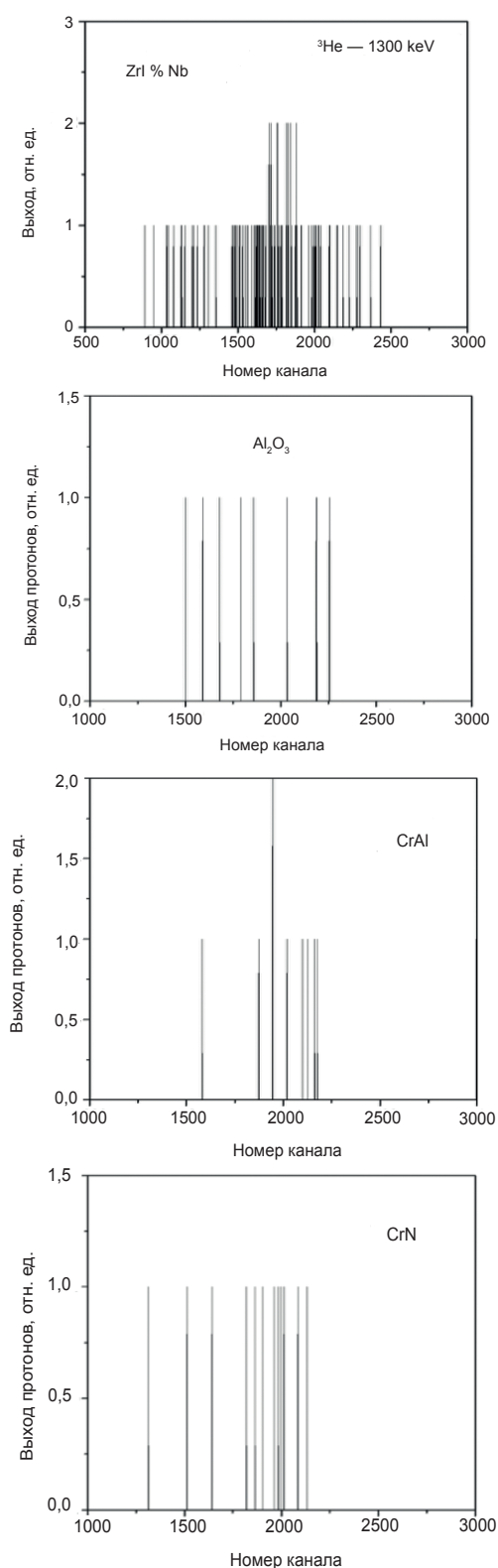


Рис. 2. Энергетические спектры протонов реакции  $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$  для образцов Zr1%Nb в исходном состоянии и с покрытиями из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CrAl и CrN, дейтерированными из газовой фазы при температуре 350 °С

к невозможности его определения программой; таким образом, целесообразным является сравнение энергетических выходов протонов (интенсивности).

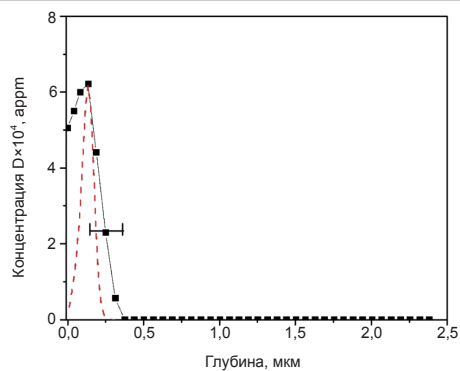


Рис. 3. Распределение по глубине дейтерия, ионно-имплантированного с энергией 15 кэВ/D при температуре 350 °С до дозы  $1 \times 10^{17}\text{см}^{-2}$  в покрытие CrN

Образец Zr1%Nb имел толщину ~0,5 мм. Время облучения составляло 0,5 ч. За это время произошло перераспределение дейтерия по всему образцу Zr1 % Nb, поскольку, как видно из рис. 3, с тыльной по отношению к облучаемой поверхности стороны образца фиксируется заметная концентрация дейтерия.

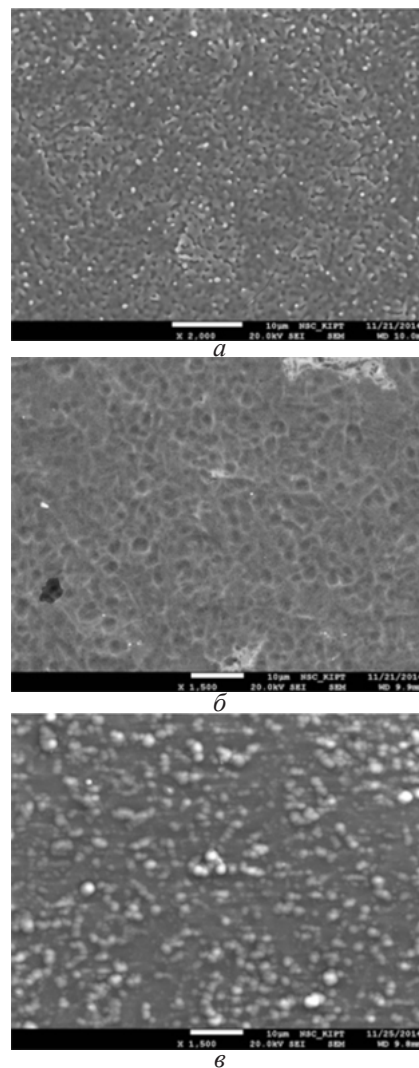


Рис. 4. Микрофотография поверхности покрытий: а) образец с покрытием CrAl; б) образец с покрытием CrN; в) образец с покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Такой малый выход протонов из образцов с покрытиями свидетельствует о том, что водород не проникает в покрытие. Интегральный выход протонов для насыщенного дейтерием сплава Zr1 % Nb без покрытия на три порядка больше, чем для Zr1 % Nb с покрытием.

## ВЫВОДЫ

Исследована водородная проницаемость плазменных бескапельных покрытий типа CrN, CrAl и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, осажденных на сплав Zr1%Nb в условиях действия дейтерия из газовой фазы. Установлено, что:

1) в исследованном интервале температур и давлений дейтерия покрытия выступают барьером и защищают цирконий от взаимодействия с изотопом водорода;

2) при насыщении образцов дейтерием из газовой фазы дейтерий не проникает в объем покрытий, адсорбируясь в их приповерхностных областях;

3) при имплантации ионов дейтерия в покрытие CrN на сплаве Zr1%Nb наблюдается его фиксация в пределах пробега ионов, в отличие от перераспределения его по всему объему сплава без покрытия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин Б. А., Шмаков А. А. Поведение водорода в реакторных сплавах циркония // Физика и химия обработки материалов. — 2005. — No. 1. — С. 78–84.
2. Zinkle S. J., Terrani K. A., Gehin J. C., Ott L. J., Snead L. L. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective // Journal of Nuclear Materials. — 2014. — Vol. 448. — P. 374–379.
3. Yan Y., Burtseva T. A., Billone M. C. High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110 // Journal of Nuclear Materials. — 2009. — Vol. 393. — P. 433–448.
4. Гельд П. В., Рябов Р. А., Мохрачова Л. П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. — М.: Наука, 1985. — 232 с.
5. Levchuk D., Koch F., Maier H., Bolt H. Deuterium permeation through Eurofer and  $\alpha$ -alumina coated Eurofer // Journal of Nuclear Materials. — 2004. — Vol. 328. — P. 103–106.
6. Чернов И. П., Черданцев Ю. П., Лидер А. М. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. — 2009. — No. 4. — 1 с.

7. IAEA-TECDOC-1410. Delayed hydride cracking in pressure tube nuclear reactors. International Atomic Energy Agency. — Vienna, 2004.
8. IAEA-TECDOC-1649. Delayed hydride cracking of zirconium alloy fuel cladding. International Atomic Energy Agency. — Vienna, 2010.
9. Chao C. K., Yang K. C., Tseng C. C. Rupture of spent fuel zircaloy cladding in dry storage due to delayed hydride cracking // Nuclear Engineering and Design. — 2008. — Vol. 238, No.1. — P. 124–129.
10. Fukai Y. The metal-hydrogen system. Basic bulk properties. Series: Springer Series in Materials Science. — 2005. — Vol. 21. 2 rev. and updated ed., XII. — 497 p.
11. Davis J. R. ASM Handbook. Alloy phase diagrams. — 1992. — Vol. 3. — P. 1–1471. GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008.
12. Гольдшмидт Х. Д. Сплавы внедрения. Выпуск II. — М.: «Мир», 1971.
13. Dupin N., Ansara I., Servant C., Toffolon C., Lemaignan C., Brachet J. C. A thermodynamic database for zirconium alloys // Journal of Nuclear Materials. — 1999. — Vol. 275, No. 3. — P. 287–295.

## REFERENCES

1. Kalin B. A., Shmakov A. A. Povedenie vodoroda v reaktornyh splavah circoniya // Fizika i himiya obrabotki materialov. — 2005. — No. 1. — P. 78–84.
2. Zinkle S. J., Terrani K. A., Gehin J. C., Ott L. J., Snead L. L. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective // Journal of Nuclear Materials. — 2014. — Vol. 448. — P. 374–379.
3. Yan Y., Burtseva T. A., Billone M. C. High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110 // Journal of Nuclear Materials. — 2009. — Vol. 393. — P. 433–448.
4. Gel'd P. V., Ryabov R. A., Mohrachova L. P. Vodorod i fizicheskie svojstva metallov i splavov. — M.: Nauka, 1985. — 232 p.
5. Levchuk D., Koch F., Maier H., Bolt H. Deuterium permeation through Eurofer and  $\alpha$ -alumina coated Eurofer // Journal of Nuclear Materials. — 2004. — Vol. 328. — P. 103–106.
6. Chernov I. P., Cherdancev Yu. P., Lider A. M. i dr. // Poverhnost'. Rentgen., sinhrotr. i nejtron. issled. — 2009. — No. 4. — 1 p.
7. IAEA-TECDOC-1410. Delayed hydride



- cracking in pressure tube nuclear reactors. International Atomic Energy Agency. — Vienna, 2004.
8. IAEA-TECDOC-1649. Delayed hydride cracking of zirconium alloy fuel cladding. International Atomic Energy Agency. — Vienna, 2010.
  9. Chao C. K., Yang K. C., Tseng C. C. Rupture of spent fuel zircaloy cladding in dry storage due to delayed hydride cracking // Nuclear Engineering and Design. — 2008. — Vol. 238, No. 1. — P. 124–129.
  10. Fukai Y. The metal-hydrogen system. Basic bulk properties. Series: Springer Series in Materials Science. — 2005. — Vol. 21. 2 rev. and updated ed., XII. — 497 p.
  11. Davis J. R. ASM Handbook. Alloy phase diagrams. — 1992. — Vol. 3. — P. 1–1471. GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008.
  12. Gol'dshmidt H. D. Splavy vnedreniya. Vypusk II. — M.: «Mir», 1971.
  13. Dupin N., Ansara I., Servant C., Toffolon C., Lemaignan C., Brachet J. C. A thermodynamic database for zirconium alloys // Journal of Nuclear Materials. — 1999. — Vol. 275, No. 3. — P. 287–295.