УДК 669.296.004.0772

ОСОБЛИВОСТІ НАСИЧЕННЯ ДЕЙТЕРІЄМ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Г. Д. ТОЛСТОЛУЦЬКА, В. В. РУЖИЦЬКИЙ, І. Є. КОПАНЕЦЬ, О. С. КУПРІН, В. М. ВОЄВОДІН, В. А. БІЛОУС, Р. Л. ВАСИЛЕНКО

Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"

Досліджено накопичення дейтерію в покриттях зі сплавів FeCrAl і нержавної сталі та для порівняння в сплаві Zr1% Nb за їх насичення ізотопом водню – дейтерієм з газового середовища. Методом ядерних реакцій виміряні просторово-концентраційні розподіли дейтерію в покриттях після насичення за температури 450°С ($P_D = 2 \cdot 10^{-3}$ Pa, тривалість 120 min). Встановлено, що за досліджених температури і тиску дейтерій не проникає в об'єм покриттів, адсорбуючись у їхніх приповерхневих областях, з яких десорбується за температури нагріву на 20...30°С вище кімнатної.

Ключові слова: покриття, цирконій, насичення, дейтерій, розподіл концентрації, хімічний склад, морфологія.

Вступ. Сплави на основі цирконію широко застосовують у атомній енергетиці завдяки малому перерізу захоплення теплових нейтронів, хорошим механічним властивостям, високій корозійній стійкості у воді за нормальної робочої температури до 350°С [1]. Висока хімічна стабільність цих сплавів забезпечується тонкою щільною плівкою оксиду цирконію. Однак в разі аварій з підвищеною температурою цирконієва оболонка не є надійним бар'єром, який би перешкоджав потраплянню палива в охолоджувальну рідину і навколишнє середовище. Використання цирконієвих сплавів у реакторах четвертого покоління (Gen IV) також обмежене через їх низьку корозійну стійкість у надкритичній воді [2, 3]. Ситуація ускладнюється ще й тим, що в результаті взаємодії цирконію з теплоносієм – водою або пароводяною сумішшю – утворюється водень, який поглинається виробами. Поглинутий водень різко погіршує механічні властивості цирконію, знижує опір повзучості і збільшує ступінь розчинення кисню в металі під час фази окиснення в разі аварії та зменшує термін його використання. Все це посилює втрату пластичності паливних оболонок з цирконієвих сплавів.

Одним із можливих способів зниження насичення сплавів цирконію воднем в умовах водоводяних реакторів є створення бар'єрів для дифузії водню.

Розроблення нових покриттів є актуальним завданням не тільки через потребу у толерантному до аварій паливі, але і через утворення в реакторах на теплових нейтронах тритію. Висока рухливість тритію дозволяє йому проникати в оболонку і через неї потрапляти в охолоджувальну рідину, що може призвести до викидів тритію в навколишнє середовище. Запобігти цьому можна, покривши оболонку матеріалом з низькою рухливістю у ньому тритію.

Бар'єрами можуть бути, насамперед, покриття, нанесені йонно-плазмовими методами. Для створення бар'єрних шарів використовують матеріали з низькою здатністю до активації, найчастіше – хром і алюміній, причому в атмосфері азоту або кисню. Такі вакуумно-дугові покриття суттєво знижують кількість водню, що

Контактна особа: Г. Д. ТОЛСТОЛУЦЬКА, e-mail: g.d.t@kipt.khakov.ua

проникає в матеріал. Наприклад, показано [4], що проникнення водню через покриття α -Al₂O₃ завтовшки 1 μ m на сталі Єврофер зменшилось на три порядки.

Досліджено [5, 6] проникнення водню через покриття CrN, CrAl і Al₂O₃, осаджених вакуумно-дуговим методом на сплав Zr1%Nb. Використано ядерно-фізичну методику – зворотне розсіювання Резерфорда – для визначення товщини і композиційного складу плазмових покриттів. Розподіл дейтерію за глибиною і його концентрацію виміряли методом ядерних реакцій. Встановлено, що такі покриття виступають бар'єрами і захищають цирконій від взаємодії з ізотопом водню.

Переконливо показано [7, 8], що покрита хромом оболонка на основі цирконію витримує граничну максимальну температуру для розрахункової аварії з втратою теплоносія (LOCA – loss-of-coolant accident) на ~100°C більшу, ніж без покриття. Крім того, збільшується час до втрати пластичності (години для покритої оболонки замість хвилин для оболонки без покриття). Для отримання вищих показників останнім часом розглядають покриття на основі заліза [9].

Мета роботи – дослідити особливості насичення покриттів зі сплаву FeCrAl і нержавної сталі X18H10T дейтерієм з газового середовища та виявити вплив морфології поверхні і хімічного складу покриттів на ці процеси та порівняти зі сплавом Zr1%Nb.

Матеріали та методи досліджень. Покриття наносили на установці, обладнаній джерелом плазми з магнетним утриманням катодної плями [10]. Як катоди (Ø60 mm) використали сплав FeCrAl та нержавну сталь X18H10T. Струм дугового розряду дорівнював 100 А. Покриття, осаджені на полірованих зразках з нержавної сталі X18H10T Ø20 mm і завтовшки 3 mm. розмішені на пілкладкотримачі в центрі камери на відстані 250 mm від катода. Перед осадженням покриттів камеру вакуумували дифузійним насосом до тиску залишкових газів ~10⁻³ Ра і поверхню зразків розпилювали металевою плазмою матеріалу катода упродовж 3 min за негативного потенціалу на підкладкотримачі –1300 V для її очищення. Покриття осаджували у вакуумі ~2·10⁻³ Ра (зразки з індексом 1) і за тиску азоту (індекс 2) або кисню (індекс 3) у камері ~0,05 Ра упродовж 60 min. Швидкість обертання зразків під час осадження ~9 min⁻¹. Негативний потенціал зсуву на зразках становив -50 V, а температура ~450°C. Товщина отриманих покриттів ~20 µm. Її вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопа "МІІ-4" методом "тіньових ножів". Хімічний склад визначили за допомогою енергодисперсної рентгенівської спектроскопії – EDS (Oxford Link ISIS 300) при 20 kV, а морфологію поверхні – сканувальним електронним мікроскопом JSM 7001 F.

Зразки насичували ізотопом водню – дейтерієм. Його використання дало змогу не враховувати вплив водню з навколишнього середовища, оскільки дейтерій практично відсутній в елементах експериментального устаткування та залишковій атмосфері вакуумної камери, і завдяки цьому знизити похибку вимірювань. Докладний опис методики насичення покриттів дейтерієм з газового середовища та методу вимірювання його концентрації в матеріалах за допомогою ядерної реакції D(³He, p)⁴He наведено раніше [6, 11].

Результати та їх обговорення. Мікрофотографії поверхонь покриттів зі сплаву FeCrAl (позначення F) і сталі X18H10T (S), осаджених у вакуумі (F₁, S₁), атмосфері азоту (F₂, S₂) і кисню (S₃), наведені на рис. 1. Концентрації елементів визначені скануванням поверхні площею ~1 mm².

Поверхня покриттів F_1 у початковому стані є гладкою з нерівномірно розподіленими на ній макрочастинками, які мають неправильну форму та розміри (рис.1*a*). Згідно з результатами EDS поверхні покриттів, вони складаються з Fe i Cr з незначною кількістю алюмінію (табл. 1). Концентрація хрому (34,01 wt.%) підвищена порівняно з матеріалом катода (22,65 wt.%). Алюміній здебільшого міститься в деяких макрочастинках. Макрочастинки завжди присутні у покриттях, осаджених з нефільтрованої плазми, а їх кількість, склад та розміри залежать від властивостей матеріалу катода та параметрів вакуумно-дугового розряду [10].



Рис. 1. Мікрофотографії поверхонь покриттів серій $F_1(a)$; $F_2(b, c)$; $S_1(d)$; $S_2(e)$ та $S_3(f)$.

Fig. 1. Surface micrographs of the coatings of series $F_1(a)$; $F_2(b, c)$; $S_1(d)$; $S_2(e)$ and $S_3(f)$.

Відмінною особливістю покриттів $F_2 \epsilon$ майже рівномірний розподіл елементів. Слід також зазначити значну кількість азоту, а в деяких випадках і кисню. На поверхні спостерігаємо відкладення лусочок, макрочастинок з різною морфологією поверхні (рис. 1*b*, *c*). Ці дефекти (рис. 1*b*) містять підвищену концентрацію хрому, інколи до 32 wt.%.

Зразок	Концентрація, wt.%									
	Fe	Cr	Al	Ni	Si	Ti	Mn	Zr	Ν	0
F катод	71,91	22,43	4,04	0,13	0,51	0,21	0,27	0,5	-	_
F ₁	65,78	34,01	0,21	-	_	_	-	-	-	_
F ₂	62,81	23,41	3,56	_	0,17	0,16	0,38	1,84	7,61	0,06
S катод	68,1	17,9	_	10,8	0,74	0,71	1,75	_	_	_
\mathbf{S}_1	68,18	27,65	_	4,17	-	_	-	_	_	_
S_2	63,12	20,24	_	9,40	0,28	0,27	1,2	-	5,49	_
S ₃	71,26	17,23	_	8,98	-	_	0,42	_	_	2,11

Таблиця 1. Концентрації елементів у катодах та покриттях зі сплаву FeCrAl та X18H10T у вихідному стані

У покриттях серії S також спостерігаємо відкладення лусочок: S₁ і S₃, які мають поверхню з дрібнозернистою структурою (рис. 1*d*, *f*), а S₂ – з "чарунковою" (рис. 1*e*). Розміри лусочок білого кольору на поверхні покриттів S₃ суттєво менші порівняно з іншими.

У покриттях S₁ концентрація хрому (27,66 wt.%) трохи підвищена порівняно з матеріалом катода (18 wt.%). У S₂ вміст марганцю втричі більший, ніж у S₃ (1,2 та 0,42, відповідно). У F₂ зафіксований цирконій, розподілений локально по поверхні, про що свідчать результати EDS. Таким чином, досліджувані покриття мали як різну морфологію поверхні, так і різний її хімічний склад.

Концентрація елементів у покриттях, осаджених у різних середовищах, змінюється через відмінності у йонному розпиленні поверхні під час осадження. Можна припустити, що найінтенсивніше розпилення у вакуумі, а найменше – в атмосфері азоту внаслідок зменшення середнього заряду металевих йонів у плазмі та формування на поверхні нітридів, які важко розпилюються. Можливо у середовищі кисню його тиск недостатній для формування тривких оксидів на поверхні покриттів. Крім того, склад реакційної атмосфери також суттєво впливає на процеси, які відбуваються на катоді вакуумно-дугового джерела плазми. Підтверджено [12], що еволюція морфології поверхні, її фрактальність залежить від розвитку процесів, які призводять до неоднорідності і нестаціонарності в осаджувальному потоці, а також від дифузії мікрочастинок на поверхні. Ці процеси сприяють формуванню неоднорідної поверхні.

На рис. 2 подано вихід протонів N_p з реакції D(³He, p)⁴He для зразків Zr1%Nb (*a*) і покриттів (*b*–*f*), отриманих за однакової енергії йонів ³He⁺. Раніше показано [6, 13], що водень і його ізотопи мають хорошу рухливість у цирконії і за насичення при 450°C та тиску дейтерію 2·10⁻³ Ра упродовж 120 min його концентрація в сплаві Zr1%Nb становить ~0,15 at.% на поверхні і ~0,1 at.% у глибині. На відміну від сплаву Zr1%Nb вихід протонів з покриттів дуже низький. Оскільки таку тенденцію спостерігали у всьому інтервалі енергій аналізувального пучка, застосувати програму "HELEN" за таких низьких виходів реакції для вилучення із енергетичних спектрів протонів профілів розподілу дейтерію неможливо.







Проте порівняння енергетичних спектрів протонів, отриманих під час аналізу досліджуваних покриттів за допомогою ядерних реакцій з однаковими і енергією йонів ³He⁺, і статистикою, показало різну кінетику насичення покриттів дейтерієм (рис. 2).

Різке зниження виходу протонів з реакції свідчить про істотно менше накопичення дейтерію в покриттях порівняно зі сплавом цирконію. Для більшої наочності наведені (рис. 3) інтегральні виходи протонів (сума протонів по каналах Y, ітр) для сплаву цирконію і всіх досліджених покриттів за фіксованих умов вимірювання (енергія йонів ³He⁺ 600 keV, статистика – 5·10⁵ частинок).



for Zr1% Nb samples and FeCrAl (F_1 i F_2) coatings as well as X18H10T stainless-steel (S_1 , S_2 and S_3) saturated with deuterium.



Порівняння даних (рис. 3) показало, що інтегральний вихід протонів для насиченого дейтерієм сплаву Zr1%Nb майже на порядок більший, ніж для покриттів. Порівнюючи покриття між собою, можна стверджувати, що присутність азоту у складі призводить до збільшення кількості утримуваного дейтерію, а попереднє насичення сталевих покриттів киснем – до його зниження. Крім того, на відміну від сплаву цирконію для всіх досліджених покриттів зафіксовано атипову залежність від енергії аналізувального пучка виходу протонів, яка показує його зниження, а не класичне збільшення з ростом енергії. За повторного вимірювання у фіксованих умовах (однаковими енергією йонів ³He⁺, статистикою і вакуумом 4·10⁻⁵ Ра) встановили зниження виходу протонів. Слід зазначити, що аналізувальний пучок нагріває зразок на 20...30°С вище від кімнатної температури. І цього зафіксованого термопарою нагріву достатньо для десорбції з деяких покриттів практично всього накопиченого дейтерію, що свідчить про слабке захоплення його в матеріалі. Всі вищевказані особливості свідчать про утворення практично моношару дейтерію або адсорбційних плівок на поверхні і його накопичення в поверхневих дефектах покриттів.

Після витримки в атмосфері дейтерію за температури 450°С упродовж 120 min в структурі поверхні суттєвих змін не зафіксовано. З'явилося більше дефектів з розміром ~1 µm (F₁, F₂, S₂) (рис. 4*a*, *b*, *d*). Крім того, в покриттях F₂ і S₂ деякі дефекти збільшилися після витримки (рис. 4*b*, *d*). У покриттях S₁ на межах зерен з'явилися скупчення дефектів з розмірами <0,1 µm (показані стрілками на рис. 4*c*). У покриттях S₃ помітних змін не виявлено (рис. 4*e*).

Хімічний склад поверхні покриттів F_1 , F_2 , S_1 і S_3 змінився несуттєво (табл. 2). У покритті S_2 після витримки усереднений по поверхні вміст азоту знизився, проте в макрочастинках білого кольору (рис. 4*d*) зафіксовано понад 10 wt.% азоту. Перерозподіл концентрації азоту в дефектах та на поверхні покриттів на основі заліза може відбуватись внаслідок дифузії незалежно від дейтерування [14]. Тут температура насичення дейтерієм становила 450°C, а тривалість 120 min, що може бути цілком достатньо для розвитку дифузійних процесів, але це потребує додаткових досліджень. Загалом розвинена морфологія поверхні покриттів як зі сплаву FeCrAl, так і з нержавної сталі X18H10T, наявність у складі покриттів азоту призводить до збільшення кількості утримуваного дейтерію, а попереднє насичення сталевих покриттів киснем – до його зниження.



Таблиця 2. Елементний склад покриттів зі сплаву FeCrAl та нержавної сталі X18H10T після витримки в атмосфері дейтерію за температури 450°С упродовж 120 min

Зразок	Концентрація, wt.%									
	Fe	Cr	Al	Ni	Si	Ti	Mn	Zr	Ν	0
F ₁	67,40	32,26	0,24	_	0,10	_	_	_	_	Ι
F ₂	62,62	23,32	3,50	_	0,18	0,19	0,26	1,97	7,96	Ι
S ₁	67,79	26,97	-	5,24	_	_	_	-	-	I
S ₂	64,09	21,00	_	9,19	0,14	0,22	1,51	_	3,85	Ι
S ₃	71,30	17,18	_	9,15	_	_	0,51	_	_	1,86

висновки

Досліджено особливості насичення дейтерієм з газового середовища покриттів зі сплаву FeCrAl та нержавної сталі X18H10T та виявлено вплив морфології поверхні та хімічного складу покриттів на ці процеси, а також порівняно з рівнем накопичення дейтерію у сплаві Zr1%Nb за насичення у цих умовах. Встановлено, що в покриттях накопичується істотно менше дейтерію порівняно зі сплавом цирконію (~0,014...0,003 та 0,1 аt.%, відповідно). Найменша кількість утримуваного дейтерію зафіксована у сталевих покриттях, осаджених в атмосфері кисню (~0,003 at.%), найбільша (~0,014 at.%) – у покриттях, які осаджували в атмосфері азоту з найрозвиненішою морфологією поверхні. Відмінностей у кількості утримуваного дейтерію у FeCrAl та X18H10T не знайдено. Дейтерій не проникає в об'єм покриттів, адсорбуючись в їхніх приповерхневих областях, з яких десорбується за температури нагріву на 20...30°С вище кімнатної. Отже, продемонстровано перспективність використання вакуумно-дугових покриттів на основі сплавів FeCrAl та нержавної сталі X18H10T для захисту цирконієвих сплавів від насичення воднем та його ізотопами.

PE3ЮME. Исследовано накопление дейтерия в покрытиях из сплавов FeCrAl и нержавеющей стали и для сравнения в сплаве Zr1%Nb в условиях их насыщения изотопом водорода – дейтерием из газовой среды. Методом ядерных реакций измерены пространственно-концентрационные распределения дейтерия в покрытиях после насыщения при температуре 450°C ($P_D = 2 \cdot 10^{-3}$ Pa, время 120 min). Установлено, что при исследованной температуре и давлении дейтерий не проникает в объем покрытий, адсорбируясь в их приповерхностных областях, из которых десорбируется при температуре нагрева на 20...30°C выше комнатной.

Ключевые слова: покрытие, цирконий, насыщение, дейтерий, распределение концентрации, химический состав, морфология.

SUMMARY. The deuterium accumulation in the FeCrAl coatings and stainless-steel and also for comparison in the Zr1%Nb alloy was studied under conditions of their saturation with a hydrogen isotope – deuterium from a gaseous phase. The method of nuclear reactions was used to measure the spatial distribution profiles of deuterium and in coatings after saturation at a temperature of 450°C ($P_D = 2 \cdot 10^{-3}$ Pa, time 120 min). It was established that at the studied temperature and pressure, deuterium did not penetrate into the coating volume, adsorbing in their surface regions, from which it was desorbed at a heating temperature of 20...30°C above the room temperature.

Keywords: coating, zirconium, saturation, deuterium, concentration distribution, chemical composition, morphology.

Використано результати досліджень, виконаних за фінансової підтримки Національної академії наук України (програма "Підтримка розвитку пріоритетних напрямків наукових досліджень" (КПКВК 6541230)).

- 1. *Калин Б. А., Шмаков А. А.* Поведение водорода в реакторных сплавах циркония // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 1. С. 78–84.
- Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective / S. J. Zinkle, K. A. Terrani, J. C. Gehin, L. J. Ott, and L. L. Snead // J. Nucl. Mater. – 2014. – 448. – P. 374–379.
- Yan Y., Burtseva T. A., and Billone M. C. High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110 // J. Nucl. Mater. – 2009. – 393. – P. 433–448.
- Deuterium permeation through Eurofer and a-alumina coated Eurofer / D. Levchuk, F. Koch, H. Maier, and H. Bolt // J. Nucl. Mater. – 2004. – 328. – P. 103–106.
- Composition and thickness of coatings for protection of Zr1Nb alloy against hydrogen saturation / G. D. Tolstolutskaya, I. E. Kopanets, V. V. Ruzhytskiy, V. A. Belous, and A. V. Ni-kitin // Probl. Atom. Sci. Tech. 2014. № 1 (89). P. 184–188.
- Decrease of hydrogen saturation of zirconium alloys at modification of surface by complex ion-plasma treatment / G. D. Tolstolutskaya, I. E. Kopanetz, V. V. Ruzhytskiy, V. A. Bilous, A. S. Kuprin, V. D. Ovcharenko, R. L. Vasilenko, S. A. Leonov // Probl. Atom. Sci. Tech. 2015. № 2 (96). P. 119–123.

- Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air / A. S. Kuprin, V. A. Belous, V. N. Voyevodin, V. V. Bryk, R. L. Vasilenko, V. D. Ovcharenko, E. N. Reshetnyak, G. N. Tolmachova, and P. N. V'yugov // J. Nucl. Mater. – 2015. – 465. – P. 400–406.
- On-going studies at CEA on chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWRs fuel / J. C. Brachet, M. Le Saux, M. Le Flem, S. Urvoy, E. Rouesne, T. Guilbert, C. Cobac, F. Lahogue, J. Rousselot, M. Tupin, P. Billaud, C. Hossepied, F. Schuster, F. Lomello, A. Billard, G. Velisa, E. Monsifrot, J. Bischoff, and A. Ambard // Proc. of TopFuel-2015 WRFP Meeting, (Zurich, Sept. 13–17, 2015). – 2015. – P. 31–38.
- Development and property evaluation of nuclear grade wrought FeCrAl fuel cladding for light water reactors / Y. Yamamoto, B. A. Pint, K. A. Terrani, K. G. Field, Y. Yang, and L. L. Snead // J. Nucl. Mater. – 2015. – 467. – P. 703–716.
- Influence of nitrogen pressure on silicon content in Ti–Si–N coatings deposited by the vacuum-arc method / I. I. Aksenov, V. A. Belous, Yu. A. Zadneprovskiy, A. S. Kuprin, N. S. Lomino, V. D. Ovcharenko, and O. V. Sobol // Proc. of Int. Symp. on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. – 2010. – ISDEIV № 5625887. – P. 497–500.
- Определение профиля залегания дейтерия в материалах по выходу продуктов ядерных реакций / А. И. Жуков, В. Ф. Рыбалко, Г. Д. Толстолуцкая, И. Е. Копанец, Л. С. Верхоробин // Вопр. атомной науки и техники. – 1992. – № 1(58), 2(59). – С. 133–135.
- Kem A. Yu. Determination of the relationship between fractality and sorption ability of the surface of the powder substrate under conditions of gas-phase saturation // Proc. of 8th Int. Symp. "Powder Metallurgy: Surface engineering, new powder composite materials. Welding" (Minsk, April 10–12, 2013). Minsk, 2013. P. 92.
- Kinetics of redistribution of ion-implanted deuterium in Zr in the processes of the post implantation annealing / V. V. Ruzhytskyi, G. D. Tolstolutskaya, I. E. Kopanets, A. V. Nikitin, and S. A. Karpov // Probl. Atom. Sci. Tech. 2012. № 5(81). P. 30–35.
- Fryska S. and Baranowska J. Microstructure of reactive magnetron sputtered S-phase coatings with a diffusion sub-layer // Vacuum. – 2017. – 142. – P. 72–80.

Одержано 22.10.2019