

# РАБОТОСПОСОБНОСТЬ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА НА ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ В ПАРОВОДЯНОЙ СРЕДЕ

В. В. Тихонов<sup>1</sup>, П. В. Шестаков<sup>2</sup>, Е. А. Денисов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

<sup>2</sup>Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

## 1. Введение

Не смотря на то, что защита от коррозии металлов исследуется уже достаточно давно, эта задача и по сегодняшний день не потеряла своей актуальности.

В России ежегодные потери металлов из-за их коррозии составляют примерно 12 % от общего металлофонда страны или 30 % от ежегодно производимого металла. В среднем в большинстве стран мира экономические потери от коррозии металлов составляют от 4 до 6 % национального дохода [1].

Обычно под коррозией понимают окисление металла в воде или водяном паре. В этом случае процесс окисления сопровождается наводороживанием металла, что приводит к эффекту замедленного гидридного растрескивания (ЗГР или ДНС (delayed hydride cracking)). Оба этих процесса наблюдаются при эксплуатации ТВЭЛов на атомных электростанциях. Для изготовления ТВЭЛов используется сплав на основе циркония, поскольку они, как и сам цирконий, обладают малым сечением поглощения тепловых нейтронов (~ 0,18 барн) и имеют высокую температуру плавления (1845 °С). В тоже время, циркониевые сплавы активно поглощают водород, образуя твердый раствор и гидриды ZrH и ZrH<sub>2</sub> [2]. Наводороживание снижает пластичность и трещиностойкость материала, а образование хрупких гидридов в местах концентрации напряжений может привести к разрушению изделия в процессе эксплуатации, что недопустимо. Во избежание аварий, а так же для увеличения срока службы ТВЭЛов в настоящее время рассматривается использование различных покрытий, защищающих их от окисления и наводороживания.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Образцы

Образцы для исследования представляли собой отрезки проволоки из циркониевого сплава Э110 (0,9–1,1 % Nb) диаметром 1,6 мм и длиной 40 мм.

Были исследованы образцы с различным состоянием поверхности:

1. не прошедшие обработку в автоклаве (серия «0»);

2. прошедшие обработку в автоклаве при температуре 400 °С и давлении водяного пара 200 атм. в течение 72 часов (серия «72»);

3. прошедшие обработку в автоклаве при температуре 400 °С и давлении водяного пара 200 атм. в течение 144 часов (серия «144», для покрытия Cr(ЭРХ)N- Cr 112 часов);

4. образцы без покрытия, прошедшие обработку в автоклаве при температуре 400 °С и давлении водяного пара 200 атм. в течение 288 часов (серия «288»).

Список исследованных образцов представлен в табл. 1.

Таблица 1  
Исследованные образцы

№	Тип покрытия	До автоклавных испытаний	После 72 часов автоклавных испытаний	После 144 (*112) часов автоклавных испытаний	После 288 часов автоклавных испытаний
1	Без покрытия	+	+	+	+
2	Cr(ЭРХ) 28ц	+	+	+	-
3	Cr(ЭРХ) 30ц	+	+	+	-
4	Cr(ВХ-2К)38мин	+	+	+	-
5	Cr(ВХ-2К)48мин	+	+	+	-
6	Cr(ЭРХ)Al(max)	+	+	+	-
7	Cr(ЭРХ)Al(min)	+	+	+	-
8	Cr(ЭРХ)Al	+	-	+	-
9	Cr(ЭРХ)N	+	-	+	-
10	Cr(ЭРХ)N-Cr	+	+	*	-

### 2.2. Защитные покрытия

Все исследованные покрытия были нанесены на исследованные образцы в НПЦ ГП «Красная звезда», г. Москва.

Нанесение покрытий осуществлялось методом вакуумного дугового напыления. Принципиальная схема данного метода изображена на рис. 1.



Рис. 1. Принципиальная схема нанесения покрытия методом вакуумного дугового напыления

Покрытия Cr(ЭРХ) 28ц и Cr(ЭРХ) 30ц наносились периодическим включением катода из хрома высокой очистки. Для нанесения данных покрытий было произведено соответственно 28 и 30 циклов включения-выключения катода.

Покрытия Cr(BX-2K) 38 мин и Cr(BX-2K) 48 мин наносились в ходе непрерывной работы катода из хрома низкой очистки, в течение 38 и 48 минут соответственно.

Покрытия Cr(ЭРХ)Al(max) (Cr~35%, Al~65%) и Cr(ЭРХ)Al(min) (Cr~85%, Al~15%) наносились путем попеременного включения катодов из хрома высокой очистки и алюминия. Причем контролируемое по времени осаждение адатомов происходило в разных пропорциях.

Покрытие Cr(ЭРХ)Al (Cr~50%, Al~50%) наносилось аналогично предыдущим с той лишь разницей, что соотношение адатомов Cr и Al поддерживалось равным.

Покрытие Cr(ЭРХ)N наносилось путем непрерывной работы катода из хрома высокой очистки в атмосфере азота.

Покрытие Cr(ЭРХ)N-Cr наносилось путем непрерывной работы катода из хрома высокой очистки в атмосфере азота. После этого азот откачивался, и работа катода продолжалась в вакууме.

### 2.3. Экспериментальная установка

Для исследования термодесорбции водорода из образцов была использована высоковакуумная установка, схема которой представлена на рис. 2.

Установка состоит из системы откачки, системы напуска и очистки водорода, системы регистрации.

Система откачки включает форвакуумный и два магнеторазрядных насоса. Форвакуумный насос откачивает систему до давлений порядка  $10^{-2}$  Торр. Затем два магнеторазрядных насоса НОРД-250 и НОРД-100 обеспечивают необходимый вакуум для проведения эксперимента ( $10^{-7}$  Торр).

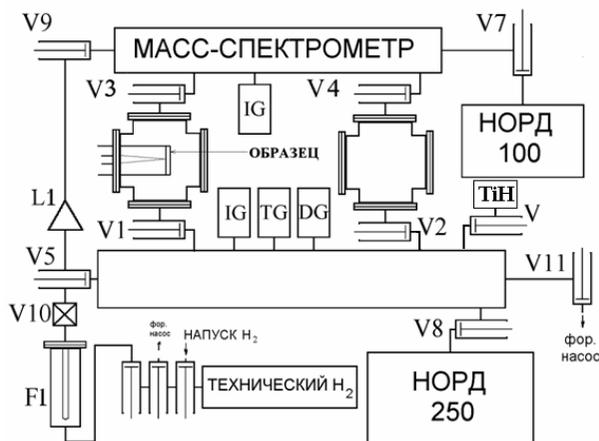


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

Система регистрации включает в себя квадрупольный масс-спектрометр и три датчика давления с разными диапазонами измерений. Термопарный-TG и деформационный-DG датчики измеряют давление от атмосферного до  $10^{-4}$  Торр. Ионизационный датчик (IG) работает в диапазоне от  $10^{-3}$  до  $10^{-11}$  Торр.

Фиксированная микроточка L1 служит для калибровки масс-спектрометра по известному потоку водорода.

Чувствительность системы регистрации позволяет обнаружить десорбционный поток на уровне  $10^{12}$  H<sub>2</sub>/с.

В экспериментах был использован прямонакальный программируемый нагрев образцов (электронный блок управления позволяет линейно нагревать образец с точностью поддержания температуры до 0,5 °С.). Температура измерялась W-WRe термопарой, привариваемой к середине образца точечной сваркой. Образец нагревался до 1000 °С со скоростью 0,2 °С/с, после этого удерживался при этой температуре в течение 13200 секунд. Этого времени было достаточно для того чтобы поток выделившегося водорода из образца понизился практически до нуля.

На рис. 3 изображена система крепления и нагрева образца.

Для того, чтобы уменьшить неизотермичность образца при нагреве использовалось крепление (рис. 4), обеспечивающее точечный контакт образца с тоководами. В качестве элементов крепления были выбраны отрезки циркониевой проволоки, изогнутой в виде цифры «8».

### 3. Результаты

#### 3.1. Образцы без покрытия

Полученные в ходе экспериментов с исходными непокрытыми образцами кривые термодезгазации представлены на рис. 5. Из их рассмотрения можно заключить, что начало выхода водорода из образца приходится на диапазон температур 600–800 °С, а максимум термовыделения лежит в интервале температур 900–950 °С.

Поток водорода начинает спадать до того, как температура образца достигает 1000 °С (кроме 288 ч.). Максимум для серии «144» сдвинут относительно серии «72» в сторону больших температур. Это можно объяснить тем, что оксидный слой, образованный на поверхности образца в автоклаве, препятствует выделению водорода из образца. При температурах порядка 900–1000 °С этот слой начинает удаляться с поверхности и выход водорода облегчается, что особенно хорошо видно для кривой серии «288».

Для определения величины накопления водорода самим оксидом, а также для выяснения кинетики выделения водорода из чистого циркониевого сплава были проведены дополнительные исследования по термодезгазации образцов без покрытия, прошедших обработку в автоклаве в течение различных периодов времени. Перед дезгазацией эти образцы подвергались абразивной обработке с целью удаления поверхностного оксида. Толщина удаляемого слоя составляла величину порядка 10–20 мкм, что почти на порядок величины превосходит толщину покрытий. После удаления поверхностного слоя образцы помещались в вакуумную камеру в течение 30 минут, а затем дезгазировались по стандартной схеме. Полученные в результате спектры термодезгазации представлены на рис. 6.

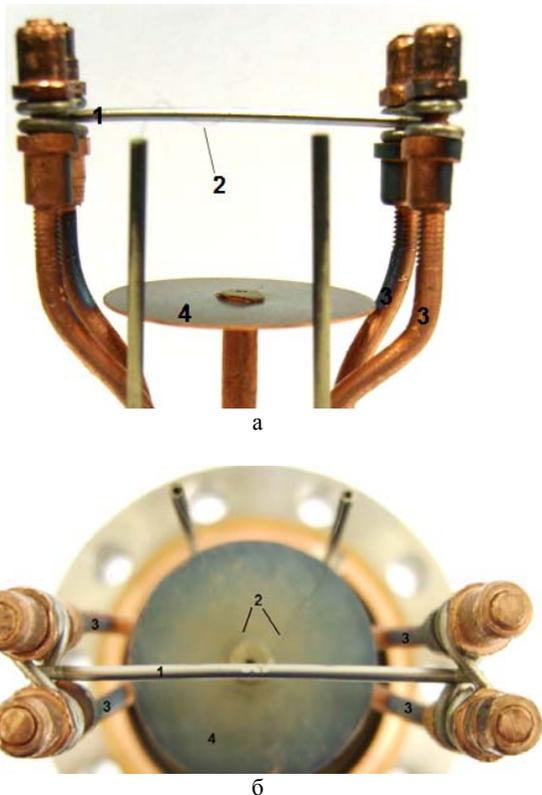


Рис. 3. Система крепления и нагрева образца. 1 – образец, 2 – термопара, 3 – токоведущие держатели, 4 – тепловой экран; а – вид сверху, б – вид спереди

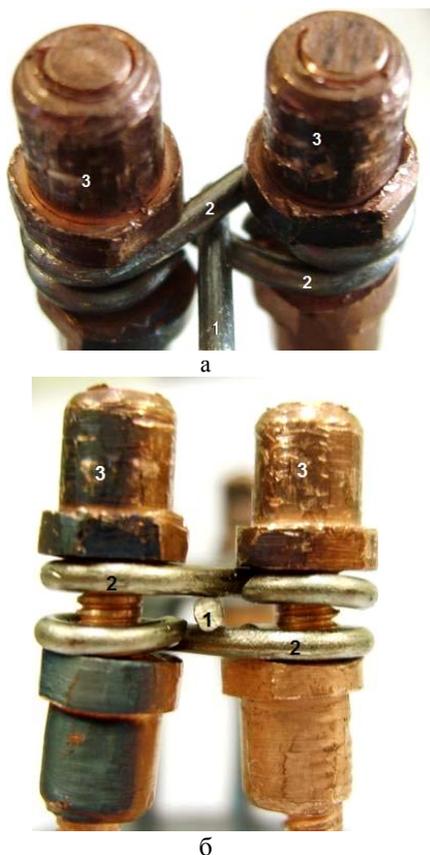


Рис. 4. Узел крепления образца между двух 8-образных циркониевых зажимов. 1 – образец, 2 – зажимы, 3 – прижимные гайки; а – общий вид, б – вид сбоку

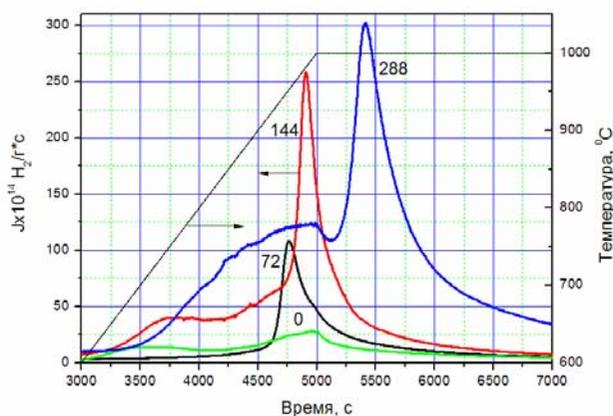


Рис. 5. Графики кривых термодезгазации для образцов без покрытия после автоклавирования: – 288 часов, – 144 часа, – 72 часа, – без автоклавирования

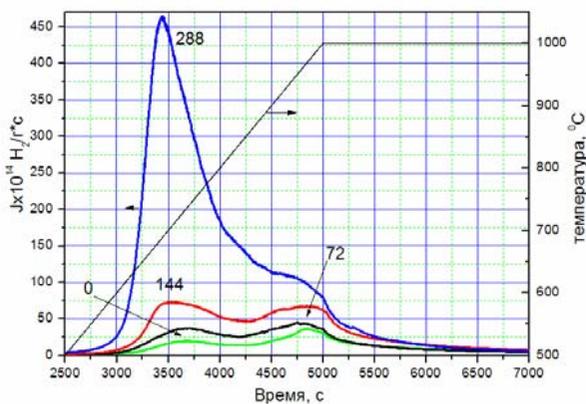


Рис. 6. Графики кривых термодезгазации для образцов без покрытия после автоклавирования (очищены от оксида перед дегазацией): – 288 часов, – 144 часа, – 72 часа, – без автоклавирования

Из характерной формы кривых, представляющих собой два последовательных пика, можно заключить, что водород находится в образцах в двух состояниях с различной энергией связи (первый и второй пик кривых термодезгазации). Кроме того, можно видеть, что содержание водорода во втором (высокоэнергетическом состоянии) стремится к насыщению или заполняется крайне медленно, в то время как содержание водорода в первом состоянии значительно увеличивается с увеличением времени автоклавирования. Можно предположить, что первое состояние соответствует диффузионному водороду, в то время как второе состояние соответствует водороду, находящемуся в ловушках.

Необходимо отметить, что количество водорода, выделяющегося из образцов с удаленным поверхностным слоем, было не меньше, чем из образцов с сохраненным поверхностным слоем. Из этого можно заключить, что в самом оксидном слое водород в заметных количествах не накапливается.

### 3.2. Образцы с покрытиями

Кривые термодезгазации образцов с покрытиями имеют схожий вид. Для примера на рис. 7 представлен спектр термодесорбции образцов с покрытием Cr(ЭРХ)28ц. Из него можно определить, что основной пик выделения водорода лежит в диапазоне температур 950–1000 °С. Пик выделения для серии «72» лежит правее остальных пиков, в начале области постоянной температуры. Возможно, это объясняется тем, что на образцах серии «72» оксид имеет более плотную структуру, чем на образцах других серий. Таким образом, в процессе термодесорбции этот более плотный оксид замедляет выделение водорода, и пик выделения водорода приходится на момент разрушения этого плотного оксида из-за термического воздействия.

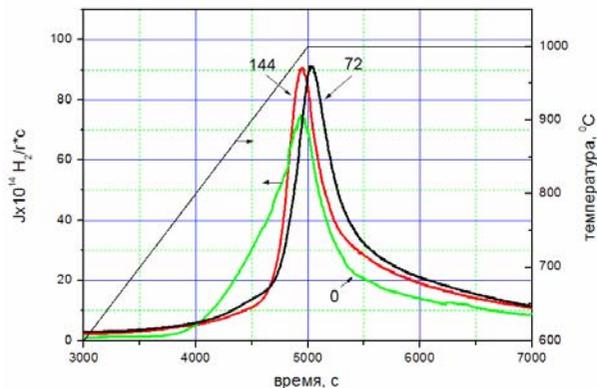


Рис. 7. Спектр термодесорбции водорода из образцов с покрытием Cr(ЭРХ)28ц, после автоклавирования: – 144 часа, – 72 часа, – без автоклавирования

### 3.3. Удельное содержание водорода в образцах с различными покрытиями

Полное содержание водорода в образце определялось как интеграл под кривой термодесорбции после вычета фона установки. Удельное содержание водорода в исследованных образцах представлено в виде гистограммы на рис. 8. Эти же данные приведены в табл. 2.

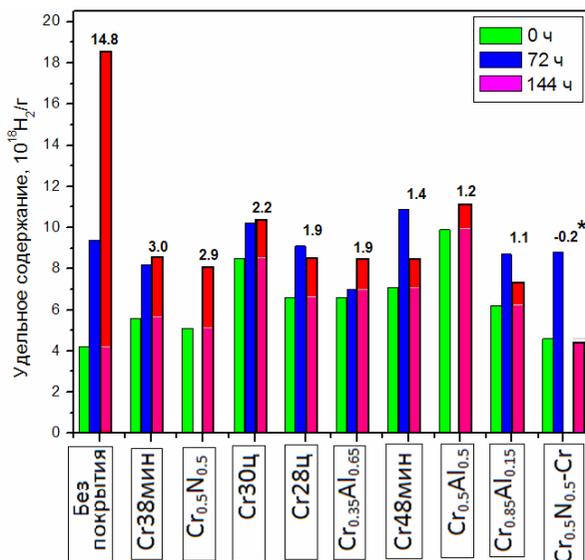


Рис. 8. Удельное содержание водорода в образцах с различными покрытиями

Таблица 2

Удельное содержание водорода в образцах с различными покрытиями до и после автоклавных испытаний ( $10^{18} \text{H}_2/\text{г}$ )

№	Тип покрытия	Количество водорода в образце до автоклавных испытаний, $Q_0$	Количество водорода в образце после 72 ч автоклавных испытаний, $Q_{72}$	Увеличение содержания водорода, $Q_{72}-Q_0$	Количество водорода в образце после 144 ч (* 112 ч) автоклавных испытаний, $Q_{144}$	Увеличение содержания водорода, $Q_{144}-Q_0$ (* $Q_{112}-Q_0$ )
1	2	3	4	5	6	7
		0 ч	72 ч		144 ч	
1	Без покрытия	4,2	9,4	5,2	19,0	14,8
2	Cr(ЭРХ) 28ц	6,6	9,1	2,5	8,5	1,9
3	Cr(ЭРХ) 30ц	8,5	10,2	1,7	10,7	2,2
4	Cr(ВХ-2К) 38мин	5,6	8,2	2,6	8,6	3,0
5	Cr(ВХ-2К) 48 мин	7,1	10,9	3,8	8,5	1,4
6	Cr(ЭРХ)Al(max)	6,6	7,0	0,4	8,5	1,9
7	Cr(ЭРХ)Al(min)	6,2	8,7	2,5	7,3	1,1
8	Cr(ЭРХ)Al	9,9	-	-	11,1	1,2
9	Cr(ЭРХ)N	5,1	-	-	8,0	2,9
10	Cr(ЭРХ)N-Cr	4,6	8,8	4,2	4,4*	-0,2*

Из приведенных данных можно сделать обобщение, что процесс нанесения всех покрытий, за исключением Cr(ВХ-2К) 38 мин, Cr(ЭРХ)N и Cr(ЭРХ)N-Cr приводит к увеличению начального содержания водорода в исходных образцах в 1,5–2 раза. В тоже время покрытия Cr(ВХ-2К) 38 мин и Cr(ЭРХ)N показали наибольшее накопление водорода в процессе автоклавирования. Так же следует отметить, что высокое удельное содержание водорода в образцах серии «72» (по сравнению с серией «144») с покрытиями Cr(ЭРХ) 28ц, Cr(ВХ-2К) 48мин, Cr(ЭРХ)Al(min) и Cr(ЭРХ)N-Cr связано, вероятно, с тем, что их испытания, в отличие от других серий, проводились в другом автоклаве. Возможно, что состав воды, температура или другие параметры этого автоклава могли отличаться от параметров первого автоклава, что могло повлиять на скорость окисления образцов, и, соответственно, на количество содержащегося в них водорода. По результатам для серии «144» наименьшее накопление показали покрытия Cr(ЭРХ)Al(min), Cr(ЭРХ)Al и Cr(ЭРХ)N-Cr. В то же время образцы с покрытием Cr(ЭРХ)Al имеют наибольшее начальное содержание водорода, что говорит о необходимости совершенствования технологии нанесения данных покрытий.

Интересно, что покрытия Cr(ЭРХ)Al(min) и Cr(ЭРХ)Al показали сходные защитные свойства, в то время как аналогичное покрытие Cr(ЭРХ)Al(max), отличающееся лишь процентным содержанием элементов, показало в два раза большее накопление водорода. Согласно [3], антикоррозионные свойства композитных покрытий из хрома и алюминия являются следствием образования плотных защитных оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые замедляют процесс окисления. В тоже время содержание в композитном покрытии хрома более 30 % увеличивает сопротивляемость оксида алюминия к отслаиванию, поскольку сам по себе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает плохой адгезией. Таким образом, недостаток хрома в композитном покрытии с алюминием может понизить коррозионную стойкость покрытия.

#### 4. Выводы

По итогам работы можно сделать следующие выводы:

1. Нанесение всех исследованных защитных покрытий приводит к уменьшению содержания водорода в образцах из сплава Э110 в 5–14 раз после автоклавных испытаний.

2. Защитные свойства покрытий являются следствием образования защитных оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые замедляют процесс окисления металла.

3. Наилучшие защитные характеристики показали композитные покрытия на основе хрома и алюминия в пропорциях Cr ~ 85 %, Al ~ 15 % и Cr ~ 50 %, Al ~ 50 %.

Для определения применимости этих покрытий для защиты ТВЭЛов от наводораживания требуется проведение экспериментов на образцах со временем автоклавных испытаний, сопоставимых со временем эксплуатации ТВЭЛов, и в условиях близких к реальным, где кроме коррозионного водорода может присутствовать водород, образовавшийся в результате радиолитического распада воды под действием нейтронов и гамма излучения, а так же водород, выделяющийся из топлива при эксплуатации.

#### Литература

- Семенова И. В., Флоринович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002.
- Никулин С. А., Рожнов А. Б., Бабукин А. В. и др. Структура и сопротивление разрушению циркониевых сплавов для атомной энергетики // Материаловедение и термическая обработка металлов. 2005, № 5. С. 8–17.
- Симс Ч. Т., Столофф Н. С., Хагель У. К. Суперсплавы II: жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных установок. В 2-х книгах. Кн. 2. М.: Металлургия, 1995. С.