

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ В ПАРОВОДЯНОЙ СРЕДЕ НА ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ Э110

В. В. Тихонов, И. П. Максимкин, П. В. Шестаков, Е. А. Денисов, И. А. Хазов¹

Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет

¹"ИНТЕКО", НПЦ ГП "Красная звезда"

vasiliy.tv@gmail.com

Pavel.cannondale@gmail.com

При работе легководного реактора его тепловыделяющие элементы (ТВЭЛы) контактируют с пароводяной средой. В результате чего они подвергаются коррозии, при которой образуется водород. Водород проникает в цирконий и приводит к существенному ухудшению его конструкционных свойств. Для защиты ТВЭЛов от коррозии рассматривается применение тонкопленочных покрытий.

Одним из основных методов исследования процессов поглощения и выделения водорода материалами является метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС). В работе приведены результаты исследования методом ТДС образцов с различными покрытиями и временами экспонирования в автоклаве (в автоклаве были созданы условия для окисления образцов в ускоренном режиме). Были исследованы следующие типы покрытий: TiN, TiAlN, CrTiAlN, Cr.

В ходе эксперимента было выявлено, что образцы с покрытиями TiN, TiAlN, CrTiAlN ведут себя сходным образом. Исходное содержание в них водорода примерно одинаковое и соответствует содержанию водорода в образце без покрытия. За 72 ч выдержки в автоклаве в образцах не происходит значительного накопления водорода. Испытание в автоклаве в течении 144 ч приводит к значительному и примерно одинаковому накоплению водорода.

Образец с покрытием Cr имеет примерно такое же начальное содержание водорода, как и остальные образцы, но автоклавные испытания не приводят к значительному увеличению данного количества. Из полученных результатов можно сделать вывод о перспективности дальнейшего изучения покрытий, содержащих Cr.

Практически неэффективным оказалось покрытие на основе TiN.

Введение

Не смотря на то, что защита от коррозии металлов исследуется уже достаточно давно, эта задача и по сегодняшний день не потеряла своей актуальности. Население планеты стремительно растет, вслед за ним растет и производство. В условиях ограниченности ресурсов и экономии промышленность как никогда нуждается в технологиях, позволяющих оптимизировать как строительство новых предприятий, так и сам производственный процесс.

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].

Хотя процессы коррозии могут быть различны и зависеть от многих факторов (механизм взаимодействия с коррозионной средой, вид коррозионной среды и т. д.), 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). Оба этих процесса наблюдаются при эксплуатации ТВЭЛов на атомных электростанциях. Для изготовления ТВЭЛов используется сплавы на основе циркония, поскольку они, как и сам цирконий, обладают малым сечением поглощения тепловых нейтронов ($\sim 0,18$ барн) и имеют высокую температуру плавления (1845°C) [2]. В тоже время, циркониевые сплавы активно поглощают водород, образуя твердый раствор и гидриды ZrH и ZrH_2 [3]. 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 учеными рассматривается использование различных покрытий, защищающих их от окисления и наводороживание.

Экспериментальная часть

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. Исследовались образцы, не прошедшие обработку в автоклаве (серия 0 ч), а так же прошедшие обработку в автоклаве при температуре 400°C и давлении 200 атм. в течение 72 и 144 ч (серия 72, 144 ч).

Нанесение покрытий осуществлялось методом вакуумного дугового напыления.

Все покрытия на образцах до автоклавных испытаний выглядят сплошными. Отметим, что внешний вид образцов TiN и TiAlN , уже после 72 ч экспозиции в автоклаве претерпевают существенные изменения, их покрытия частично разрушаются. Увеличение же времени до 144 ч приводит практически к полному разрушению покрытий. Покрытие CrTiAlN на образце после экспозиции в течение 72 ч сохраняет свою целостность, но после 144 ч испытаний полностью разрушается. Покрытие Cr на образце не разрушается, как на образцах до испытаний, так и на образцах после 72 и 144 ч автоклава. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследований

№	Тип покрытия	До автоклавных испытаний	После 72 ч автоклавных испытаний	После 144 ч автоклавных испытаний
1	Без покрытия	+	+	+
2	TiN	+	+	+
3	TiAlN	+	+	+
4	CrTiAlN	+	+	+
5	Cr	+	+	+

Методика эксперимента

Для определения количества водорода в исследуемом образце использовался метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС). В центр образца, предварительно очищенный от оксидной пленки, приваривалась термопара. Образец помещался в вакуумную камеру, которая затем откачивалась до давления 10^{-7} Торр (время откачки ~ 12 ч). Далее производился прямонакальный нагрев образца до температуры 1000 °С со скоростью $0,2$ °С/с, образец выдерживался при температуре 1000 °С в течении 13200 с (спектр выделения водорода записывался масспектрометром под непрерывной откачкой), этого времени было достаточно для того чтобы газовыделение из образца стало незначительным по сравнению с фоном установки. Таким образом, считалось, что весь накопленный водород десорбировался из образца.

Результаты

В ходе выполнения эксперимента были получены термодесорбционные спектры выделения водорода из образцов. На рис. 1 представлены спектры выделения из образца без покрытия. Из данных спектров можно заключить, что начало выхода водорода из образца приходится на $600\text{--}800$ °С, а максимум термовыделения лежит в интервале температур $900\text{--}950$ °С. Поток водорода начинает спадать до того, как температура образца достигает 1000 °С. Максимум на кривой 3 сдвинут относительно кривой 2 в сторону больших температур. Это можно объяснить тем, что оксидный слой, образованный на поверхности образца в автоклаве, препятствует выделению водорода из образца. При нагреве образца до температур порядка $900\text{--}1000$ °С этот слой удаляется с поверхности, переставая препятствовать выходу водорода из образца.

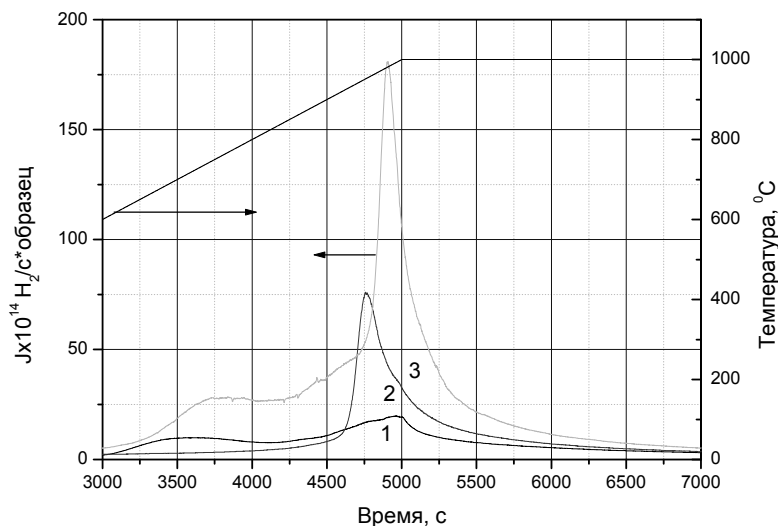


Рис. 1. Графики кривых термодегазации для непокрытых образцов: 1 – исходный образец; 2, 3 – образцы, прошедшие экспозицию в автоклаве в течение 72 и 144 ч, соответственно

На рис. 2 представлены спектры выделения из образца с покрытием Ст. Поток термодесорбции для образца, не проходившего обработку в автоклаве, максимален в момент достижения максимальной температуры нагрева $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для образцов, экспонированных в пароводяной среде, максимум термовыделения достигается только спустя $100\text{--}200\text{ с}$ после достижения максимальной температуры. Такое поведение не укладывается в классические модели десорбции с поверхности или из объема образца. Его можно объяснить тем, что при обработке в автоклаве хром образовал очень плотный оксидный слой, который препятствует выделению водорода. В ходе термодегазации оксид хрома полностью разрушался при температуре близкой к $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение более продолжительного времени, нежели другие покрытия. Вследствие этого, в ходе удаления покрытия константа скорости десорбции водорода с поверхности увеличивается, что ведет к росту десорбционного потока при постоянной температуре. В конечном итоге десорбционный поток достигает некоторого максимума, затем происходил его постепенный спад, что связано с уменьшением содержания водорода в образце.

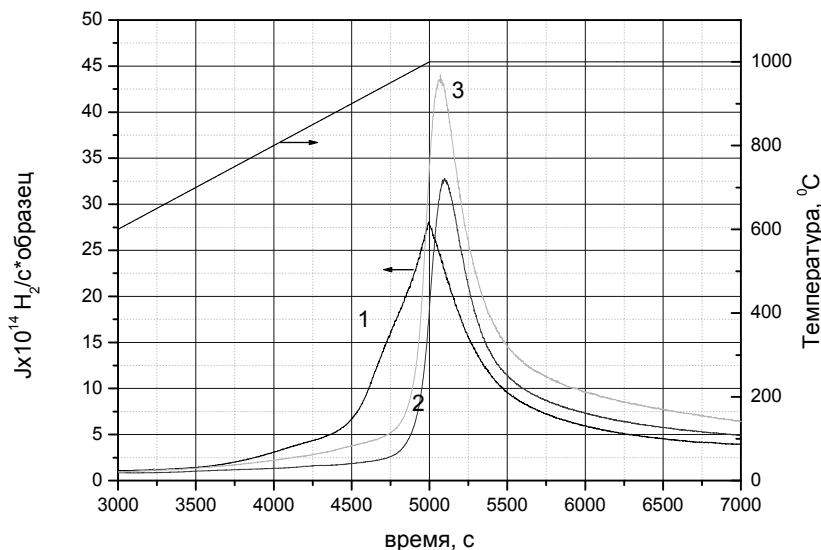


Рис. 2. Графики термодесорбционных кривых для образцов с покрытием Ст: 1 – без экспозиции в автоклаве; 2 – после 72 ч экспозиции; 3 – после 144 ч экспозиции

Вид кривых ТДС образцов с другими покрытиями не приводятся в данной работе по причине неудовлетворительности полученных результатов.

В табл. 2 приведены данные по удельному содержанию водорода в образцах с различными состояниями поверхности до и после автоклавных испытаний. Эти же данные приведены в виде графика на рис. 3. Отметим, что содержание водорода в образцах с покрытием Ст после 72 ч ниже, чем в образцах 0 ч. Такое поведение можно объяснить тем, что в процессе нанесения покрытия на поверхности осаждается водород из атмосферы камеры установки, т. к. давление остаточных газов в ней составляет примерно $10^{-5}\text{--}10^{-3}$ Торр.

Далее в процессе автоклавирования накопленный в покрытии водород частично десорбируется, и суммарное количество водорода в образце снижается. Для времени экспозиции 144 ч цирконий насыщается водородом, а водород, выделяющийся из покрытия в процессе термодегазации, уже не вносит заметного вклада в общее количество водорода, выделившегося из образца.

Таблица 2

Удельное содержание водорода в образцах с различным состоянием поверхности 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 автоклавных испытаний, Q_{144}	Увеличение содержания водорода, $Q_{144}-Q_0$
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	TiN	3,6	3,9	0,3	9,0	5,4
3	TiAlN	4,4	5,4	1,0	11,2	6,8
4	CrTiAlN	3,6	5,2	1,6	8,3	4,7
5	Cr	4,5	3,6	-0,9	5,2	0,7

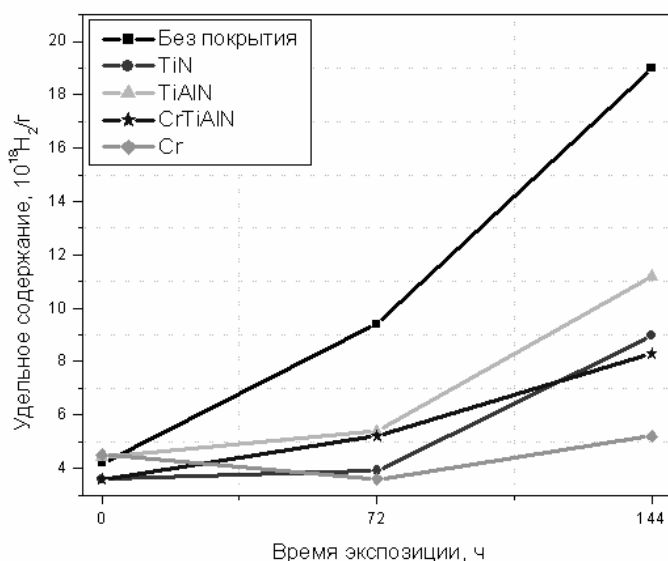


Рис. 3. Удельное содержание водорода в образцах с различным состоянием поверхности до и после автоклавных испытаний ($10^{18}\text{H}_2/\text{г}$)

Выводы

1. Покрытия на основе нитрида титана, нанесенные на циркониевый сплав Э110 методом вакуумного дугового напыления, демонстрируют посредственную устойчивость в пароводяной среде при температуре 400 °С и давлении 200 атм., а их защитные свойства вызывают сомнения.

2. Покрытие CrTiAlN обладает лучшей устойчивостью, чем TiN, но все же полностью разрушается после 144 ч испытаний. Оно так же не обладает заметными защитными свойствами.

3. Покрытия TiN и TiAlN разрушались в процессе автоклавирования, что позволяет сделать вывод о непригодности их использования во внутриреакторной среде. Они показали свои неэффективность.

4. Покрытие Cr обладает существенной устойчивостью. В процессе длительного взаимодействия хрома с пароводяной смесью ($T = 400$ °С и давлении 200 атм.) образуется оксид, который не теряет своей целостности в процессе автоклавных испытаний.

5. Образование на поверхности хрома плотного оксидного слоя коренным образом (более, чем на порядок величины) снижает количество водорода накопленного образцами при экспозиции в автоклаве (при $T = 400$ °С, давлении 200 атм. в течение 144 ч).

6. Покрытие из хрома может рассматриваться как перспективное в качестве защитного покрытия для ТВЭЛов, работающих в пароводяной среде.

7. Для уточнения работоспособности покрытий из хрома необходимо 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.

Список литературы

1. Семенова И. В., Флоринович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002. С. 336.
2. Дуглас Д. Металловедение циркония. – М.: Атомиздат, 1975. С. 360.
3. 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. № 5, 2005. С. 8–17.