

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ВАКУУМНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКТИВНЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*И. А. Хазов^{1,а}, Б. В. Бушмин¹, Э. М. Глаговский², Е. А. Денисов³,
Ю. В. Дубровский¹, С. В. Иванова², А. Я. Колпаков⁴, Л. В. Селезнева¹*

¹НПЦ "ИНТЕКО" ФГУП "Красная Звезда", г. Москва

³ОАО "ВНИИНМ", г. Москва

³Санкт-Петербургский Государственный Университет (Физический факультет)

⁴Белгородский Государственный Университет

^аinfo@redstaratom.ru

В НПЦ "ИНТЕКО" ФГУП "Красная Звезда" проводятся работы по совершенствованию вакуумной дуговой ионно-плазменной технологии нанесения на различные конструкционные материалы защитных покрытий, которые в зависимости от поставленных задач должны обладать функциональными возможностями такими, как защита конструкционных элементов от водорода, высокая коррозионная стойкость в пароводяной среде и износостойкость. Эти работы проводились при активном содействии коллектива из СПбГУ во главе с А. А. Курдюмовым и коллектива из БелГУ во главе с А. Я. Колпаковым. Результаты этих работ отражены в основном в работах [1–8].

Из наработанного опыта следует особо отметить решение принципиальной проблемы – нанесение на "легкоокисляемые" циркониевые сплавы покрытий с хорошей адгезией и равномерностью. Специалистами НПЦ "ИНТЕКО" была разработана и запатентована технология очистки и защиты поверхности циркониевых сплавов, обеспечивающая высокую адгезию и ресурс покрытий в пароводяной среде [9]. На рис. 1 представлены кривые концентрации водорода до и после автоклавных испытаний длительностью 72 и 144 ч циркониевых образцов без покрытия и с покрытиями Cr, TiN и Cr-TiN, нанесенными по типовой технологии, прошедшей апробацию на нержавеющей стали, и по новой, запатентованной технологии.

На рис. 2 представлены кривые коррозионных привесов по данным автоклавных испытаний циркониевых образцов без покрытия и с покрытием Cr по типовой и по новой технологиям. По данным, представленным на рис. 1–2, видно, что применение новой технологии существенно повышает коррозионную стойкость (~ в 8–10 раз), снижает уровень наводороживания более чем на порядок величины и приводит к принципиальному изменению кинетики наводороживания, которое может привести к увеличению времени достижения равновесия на порядки величины.

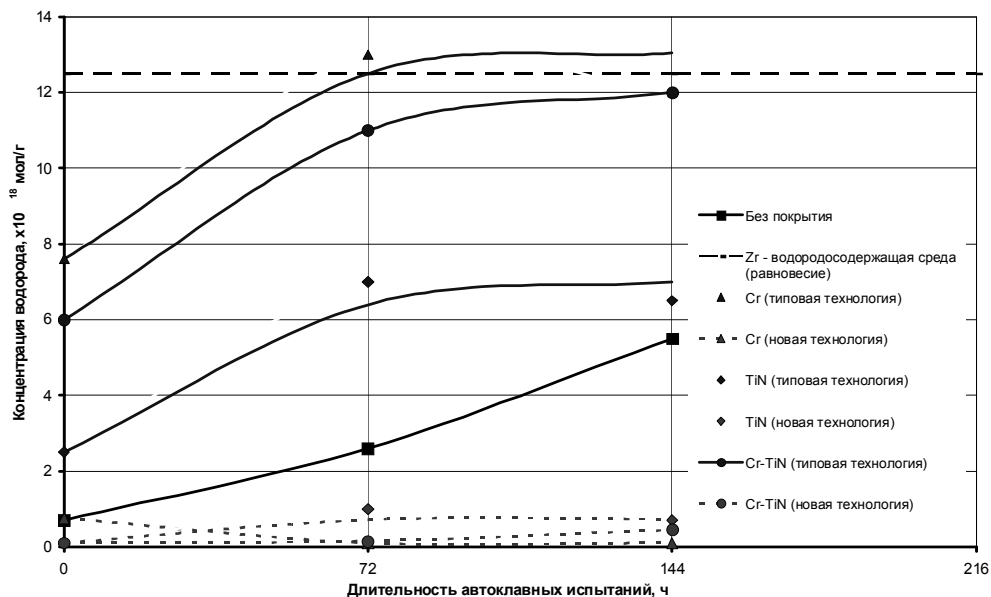


Рис. 1. Исследования по наводороживанию в автоклаве циркониевых образцов без покрытия и с покрытиями Cr, TiN и Cr-TiN, нанесенных по типовой (сплошная линия) и по новой (штриховая линия) технологиям. Режим в автоклаве: $T = 400$ °C, $P = 200-220$ атм., $O_2 = 0,005-0,007$ мас. %, $pH = 7$

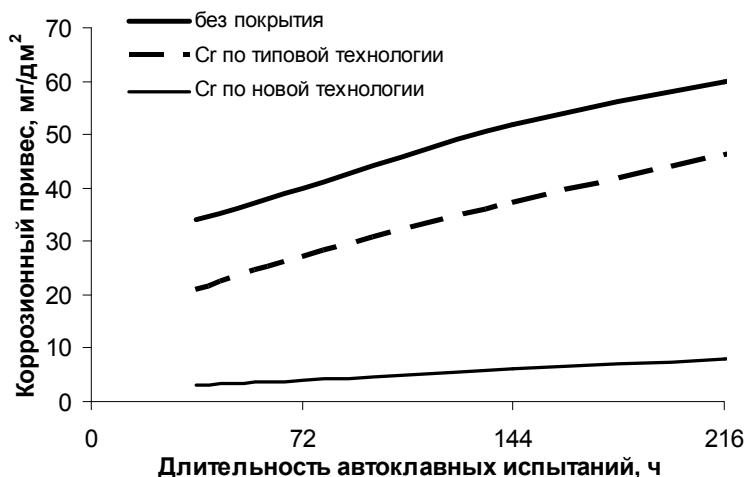


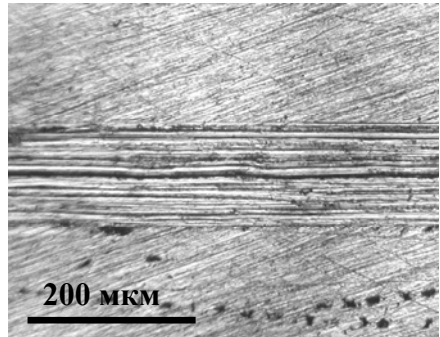
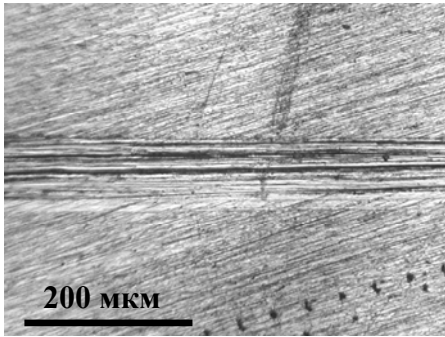
Рис. 2. Исследования коррозионной стойкости циркониевых образцов без покрытия и с покрытием хром, нанесенного по типовой и по новой технологиям. Режим в автоклаве: $T = 400$ °C, $P = 200-220$ атм., $O_2 = 0,005-0,007$ мас. %, $pH = 7$

Износ исследовался на циркониевых образцах с покрытием Cr разной толщины. Результаты представлены на рис. 3 и в табл. 1. Исследование внешнего вида дорожек износа провели при нагрузках 100 и 150 г, так как при нагрузке

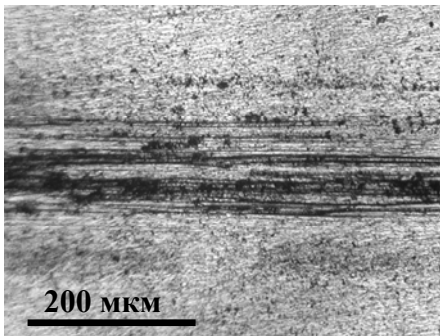
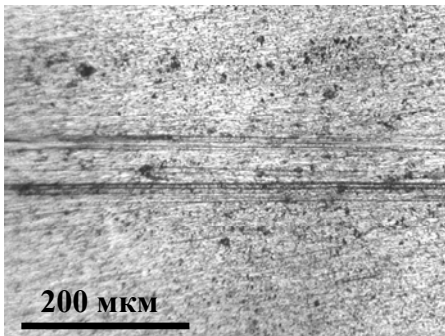
50 г на микрофотографии следа на образце ПКО¹ № 247 практически не было видно. Но даже при нагрузках 100 и 150 г для образца ПКО № 247 износ наблюдается очень слабо, происходит своего рода выглаживание поверхности.

Из результатов исследований износостойкости покрытий вытекают два основных вывода:

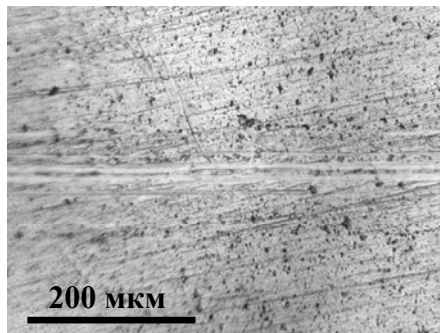
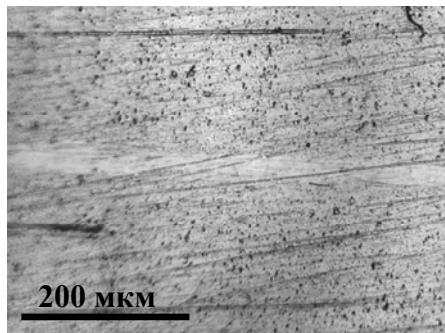
1). покрытие Сг существенно уменьшает износ;



а



б



в

Рис. 3. Микрофотографии образцов после испытаний на износ (микротвердость циркониевого образца без покрытия составляет 2 ГПа): а – циркониевый образец без покрытия; б – циркониевый образец с покрытием Сг (ПКО № 244); в – циркониевый образец с покрытием Сг (ПКО № 247)

¹Здесь и далее: ПКО – паспорт контроля образца.

Таблица 1

Результаты анализа процентного содержания химических элементов на поверхности циркониевых образцов с покрытием Cr, нанесенным по двум различным технологическим режимам

Исследуемая поверхность	Микротвердость HV ₅₀ , ГПа	Толщина покрытия, мкм	Процентное содержание		
			Zr	Cr	O
Поверхность образца ПКО № 244 вне дорожки трения	3,12	1,9	17,9	73,8	8,3
Поверхность образца ПКО № 244 на дорожке трения при нагрузке 50 г	3,12	1,9	18,2	75	6,8
Поверхность образца ПКО № 244 на дорожке трения при нагрузке 100 г	3,12	1,9	22	76,5	1,5
Поверхность образца ПКО № 247 вне дорожки трения	3,4	2,2	7,7	86,2	6,1
Поверхность образца ПКО № 247 на дорожке трения при нагрузке 50 г	3,4	2,2	8,7	86,1	5,3
Поверхность образца ПКО № 247 на дорожке трения при нагрузке 100 г	3,4	2,2	8,8	86,7	5,09

2). при исследовании покрытий на трение и износостойкость глубина следов износа является комплексной характеристикой, учитывающей микротвердость, площадь взаимодействия и добавочное давление, вызванное силами молекулярного притяжения и коэффициентом трения (вывод методического плана).

С 2008 г. НПЦ "ИНТЕКО" ФГУП "Красная Звезда" совместно с ОАО "ВНИИНМ", СПбГУ и БелГУ проводит работу по решению проблемы снижения или предотвращения поглощения водорода циркониевыми конструктивными элементами активной зоны реактора.

Непосредственно НПЦ "ИНТЕКО" решает задачу по разработке составов и технологий нанесения защитных покрытий, которые должны наряду с возможностью защиты циркониевых конструктивных элементов от водорода, обладать другими функциональными возможностями, такими, как высокая коррозионная стойкость в пароводяной среде и износостойкость.

Эта задача является достаточно сложной и многофакторной. Поэтому в НПЦ "ИНТЕКО" была разработана и применена матричная модель исследований (рис. 4), позволяющая последовательно и логично построить порядок изысканий [1].

Разработанная система планирования исследований с помощью многоуровневой параметрической матрицы обеспечила проведение комплексного анализа наработанного опыта по выбору материала, структур и разработке технологий нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий. Основываясь на опыте по исследованию на водородопроницаемость в системе сталь – покрытие (рис. 5), пришли к выводу, что следует начать изыскания по разработ-

ке покрытий на базе нитрид титана и его композитов, продолжив исследования покрытий на базе хрома, ниобия, алюминия, нитрида хрома и их различных композитов, а так же исследования нанослойных покрытий, технология формирования которых была отработана и исследована в 2008 году.



Рис. 4. Модель многоуровневой параметрической матрицы испытаний и исследований

Покрытия на основе TiN на циркониевой подложке показывают хорошие показатели по защите от водорода и износостойкости, но при этом обладают низкой коррозионной стойкостью при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 200\text{ атм.}$. Из-за этого покрытия на основе TiN не могут рассматриваться при разработке защитных покрытий на циркониевые конструктивные элементы [1, 10]. Поэтому были проведены исследования по выявлению функциональных возможностей различных покрытий на базе сплавов хрома в процессах уменьшения поглощения водорода циркониевыми изделиями, поскольку покрытия должны иметь хорошую адгезию с подложкой, быть прочными и пластичными, не взаимодействовать либо слабо взаимодействовать с кислородом и водородом при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 200\text{--}220\text{ атм.}$, $C[\text{O}_2] = 0,005\text{--}0,007\text{ мас. \%}$.

На данном этапе образцы с нанесенными покрытиями на базе хрома испытывались на взаимодействие с водородом и кислородом в пароводяной среде. Для этого разработаны и изготовлены два вида образцов:

- лопаточный (пластинки), для коррозионных испытаний и исследований физико-химических и механических свойств;
- цилиндрический (проволока), для коррозионных испытаний на термодесорбцию с прямым нагревом со скоростью $0,2\text{ }^{\circ}\text{C/s}$;

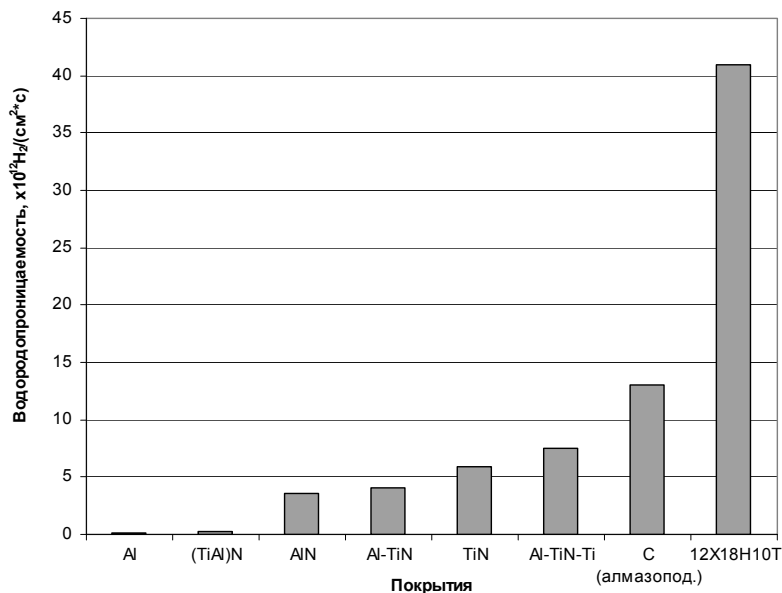


Рис. 5. Диаграмма влияния различных покрытий на водородопроницаемость мембраны из стали 12X18H10T (0,2 мм) при 400 °С и входном давлении 20 тор [4]

Образцы подвергаются наводороживанию в автоклаве в пароводяной среде высоких параметров как по температуре, так и по кислороду ($T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 200\text{--}220 \text{ атм.}$, $C[\text{O}_2] = 0,005\text{--}0,007 \text{ мас. \%}$, $\text{pH} = 7$, время 72 и 144 ч). Коррозионные испытания проводятся в автоклаве в пароводяной среде при тех же параметрах в течении 72 и 144 ч для проволочных образцов и в течении 144 ч для пластин. После чего образцы взвешиваются и определяются коррозионные привесы.

Ниже приводятся полученные результаты по исследованиям коррозии и наводороживания (табл. 2, 3).

Таблица 2

Результаты исследования до и после автоклава циркониевых образцов (проволочки) без покрытия, с двумя видами поверхности (исходная – поверхность при поставке и полированная), и с покрытием хром, нанесенным по двум различным технологическим режимам²

№ п/п	№ ПКО	Вид исследуемой поверхности	Площадь образца, см^2	Удельная масса покрытия, $\text{мг}/\text{см}^2$	Коррозионный привес, $\text{мг}/\text{дм}^2$	Время экспозиции в автоклаве
1	742	исходная	3,75	–	–	0 ч
2	797	полированная	3,75	–	–	

²Номер технологического режима обозначен цифрой после наименования сплава хрома.

Окончание табл. 2

№ п/п	№ ПКО	Вид исследуемой поверхности	Площадь образца, см ²	Удельная масса покрытия, мг/см ²	Коррозионный привес, мг/дм ²	Время экспозиции в автоклаве
3	712	ЭРХ-1	3,75	0,85	–	
4	721	ЭРХ-2	3,75	0,83	–	
5	786	Исходная	3,75	–	57,38	72 ч
6	751	Полированная	3,75	–	48,04	
7	715	ЭРХ-1	3,75	0,81	10,68	
8	724	ЭРХ-2	3,75	0,84	8,01	
9	705	Исходная	3,75	–	93,41	144 ч
10	702	Полированная	3,75	–	76,06	
11	718	ЭРХ-1	3,75	0,81	17,35	
12	727	ЭРХ-2	3,75	0,87	14,68	

Полученные данные (см. табл. 2) показывают, что применение покрытия Cr значительно повышает коррозионную стойкость (коррозионные привесы более чем в 7 раз ниже, чем у Zr без покрытия). Следует также отметить роль оксидной пленки на цирконии: образцы с предварительно полированной поверхностью имеют коррозионный привес меньший, чем образцы с исходной поверхностью. Видимо оксидная пленка, образуемая на полированных образцах в сравнении с окисной пленкой на исходных образцах, плотнее и обладает меньшим количеством структурных дефектов.

В табл. 3 приведены интегральные значения удельного содержания водорода в различных типах образцов. Там же приводятся величины изменения содержания водорода в автоклавированных образцах по сравнению с содержанием в образцах, не проходивших обработку в водяном паре. Данные, приведенные в табл. 3, графически представлены на рис. 6.

Таблица 3

Удельное содержание водорода в образцах с различным состоянием поверхности до и после автоклавных испытаний (* 10^{18} H₂/г)

№	Вид исследуемой поверхности	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
		0 ч	72 ч		144 ч	
1	Без покрытия	4,2	9,4	5,2	19,0	14,8

Окончание табл. 3

№	Вид исследуемой поверхности	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, $Q_{144}-Q_0$
		0 ч	72 ч		144 ч	
2	Без покрытия, полированный	5,1	8,6	3,5	12,3	7,2
3	Cr (ТК№ 245-09Б)	4,5	3,6	-0,9	5,2	0,7
4	Cr (ТК№ 246-09Б)	5,0	4,0	-1,0	5,9	1,0

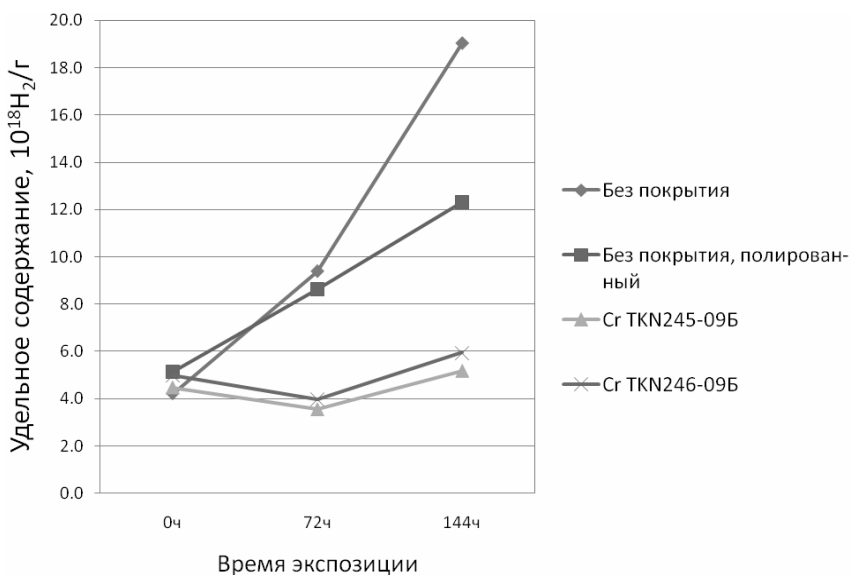


Рис. 6. Удельное содержание водорода, выделившееся из образцов с покрытиями Cr, исходного образца и полированного образцов без покрытия при различных временах экспозиции

Из рис. 6 видно, что образцы без покрытия насыщаются водородом в атмосфере водяного пара существенно быстрее, нежели образцы с покрытием, при этом разница в скорости насыщения образцов без покрытия более чем на порядок величины превосходит скорость насыщения образцов с покрытием из хрома. Образцы без покрытия, подвергнутые предварительной полировке, демонстрируют несколько более затянутую кинетику насыщения водородом в атмосфере водяного пара по сравнению с исходными образцами, а образцы с покрытиями хрома, нанесенными по различным технологиям, незначительно отличаются по содержанию в них водорода (см. табл. 3).

В образцах с покрытиями хрома, не проходивших обработку в автоклаве, количество водорода несколько больше, чем в образцах без покрытия. Подобная картина, только намного более ярко выраженная, наблюдалась и ранее на образцах с покрытием из хрома. Такое поведение можно объяснить тем, что в процессе нанесения покрытия на поверхности образцов осажается водород из атмосферы камеры установки, поскольку давление остаточных газов в ней составляет примерно 10^{-5} Торр. Далее в процессе автоклавирования накопленный в покрытии водород частично десорбируется, и суммарное количество водорода в образце снижается.

Полученные результаты коррозионных испытаний и автоклавного наводороживания проволоочных образцов с покрытием Cr свидетельствуют о том, что найдена область оптимальных технологических режимов нанесения хрома, допускающая варьирование значений параметров (в диапазонах: по току $\pm 10\%$ и по напряжению $\pm 25\%$) и не являющаяся предельной для оборудования.

Образцы с покрытием хрома, нанесенные по оптимальному режиму, были подвергнуты исследованиям на качество покрытия (его бездефектность). Комплексным критерием бездефектности покрытия выбрали определение микротвердости по Виккерсу с ее распределением по поверхности образца и определение элементного состава покрытий. Исследования проводили на образцах-пластинах с покрытием, нанесенным по тем же оптимальным технологическим режимам, что и на образцы-проволочки. Исследования проводились до и после автоклавных испытаний. На рис. 7 представлены кривые распределения микротвердости. Изменение микротвердости по длине образца небольшое, что говорит о равномерности и сплошности покрытия. На рис. 8 представлены результаты рентгеноспектрального микроанализа элементного состава покрытий.

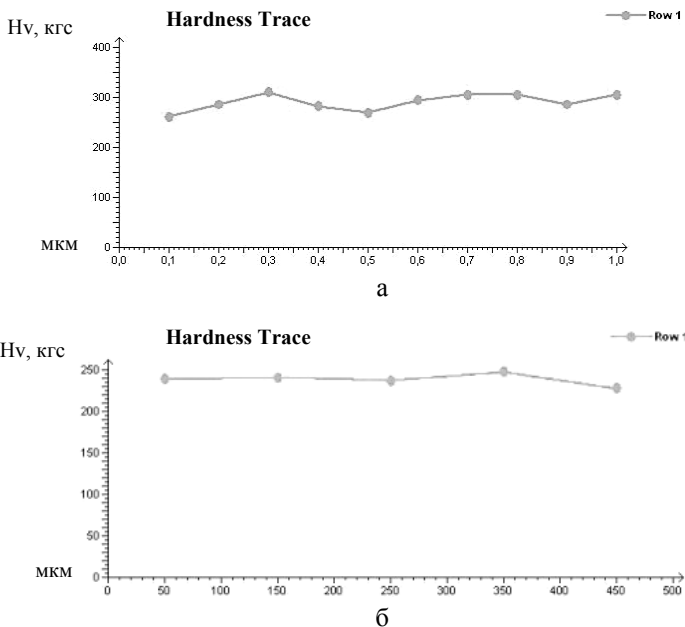


Рис. 7. Распределение величины микротвердости по поверхности циркониевых образцов с покрытием Cr: а – до испытаний в автоклаве; б – после испытаний в автоклаве (144 ч)

Коррозионный привес образца-пластины с покрытием Cr после испытаний в автоклаве в течение 144 ч ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 200\text{ атм.}$, $\text{pH} = 7$, концентрация кислорода 0,005–0,007 масс. %) составил 3,59 мг/дм², а на образце-пластине без покрытия – 126,92 мг/дм². Следует также отметить, что на образцах с покрытием Cr процесс окисления идет очень медленно.

Element	Wt %	At %	Element	Wt %	At %
O K	6.90	19.45	O K	12.03	30.91
CrK	89.67	77.77	ZrL	1.34	0.60
FeK	3.43	2.77	CrK	86.63	68.49
Total	100.00	100.00	Total	100.00	100.00

а

б

Рис. 8. Элементный состав покрытия Cr на циркониевых образцах: а – до испытаний в автоклаве; б – после испытаний в автоклаве (144 ч)

Данные исследования микротвердости и элементного состава циркониевых образцов с покрытиями подтверждают качество покрытий из хрома, хорошую адгезию, сплошность, отсутствие каких либо примесей из остаточной атмосферы в камере.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Покрытия на основе TiN показывают хорошие показатели по защите от водорода и износостойкости, но из-за низкой коррозионной стойкости при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 200\text{ атм.}$ не могут рассматриваться при разработке защитных покрытий на циркониевые конструктивные элементы.

2. Хром может рассматриваться как базовый элемент защитных покрытий на циркониевые конструктивные элементы ТВС активной зоны реактора.

3. Применение новой технологии подготовки поверхности циркониевого сплава Э110 перед нанесением покрытия хрома приводит к тому, что покрытия обеспечивают снижение уровня наводороживания в пароводяной среде на порядок и более, уменьшают скорость насыщения более чем на порядок, а коррозионные привесы уменьшаются в 8–10 раз.

4. Найдена и отработана область оптимальных технологических режимов нанесения покрытия из хрома, допускающая варьирование значений параметров (в диапазонах: по току $\pm 10\%$ и по напряжению $\pm 25\%$) и не являющаяся предельной для оборудования.

5. Рентгеноспектральный микроанализ покрытия Cr подтверждает отсутствие каких-либо примесей из остаточной атмосферы вакуумной камеры.

6. Экспериментально показано, что при исследовании покрытий на трение и износостойкость глубина следа износа может рассматриваться как комплексный показатель, учитывающий и микротвердость, и коэффициент трения, и площадь взаимодействия, и добавочное давление, вызванное силами молекулярного притяжения.

Список литературы

1. Исследование материалов покрытий и определение по результатам исследований наиболее оптимальных их составов, отработка технологических режимов вакуумного ионно-плазменного способа формирования защитных покрытий. Научно-технический отчет по договору № 84-02-07/940-3/3-4 от 04 марта 2008 г. НПЦ "ИНТЕКО" ГП "Красная Звезда". – М., 2008. С. 71.
2. 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 // Аннотации докладов международного семинара "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-01". – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001. С. 43–45.
3. Разработка и выбор состава коррозионностойкого в водородосодержащих средах покрытия для легкоокисляющихся материалов. Технический отчет по договору № 84-02-2002/800-26 от 19 марта 2002 г. НПЦ "ИНТЕКО" ГП "Красная Звезда". – М., 2002. С. 52.
4. Определение на мембранных узлах газовой водородной проницаемости защитных нитридных покрытий. Научно-технический отчет по договору № Д 84-08-2004/Ц.07.044 от 26.01.2004. НИИФ СПбГУ им. А. А. Фока. – М., 2004. С. 16
5. Дубровский Ю. В., Хазов И. А., Калантаров В. Д., Шаров Б. В. Защита циркония от наводораживания // VII Российская конференция по реакторному материаловедению. Сб. докладов. Димитровград: ФГУП "ГНЦ РФ НИИАР", 2004. Т. 2. Ч. 4. С. 16–20.
6. Горчаков А. А., Дубровский Ю. В., Калантаров В. Д., Хазов И. А., Шаров Б. В. Предупреждение водородной деградации циркония путем формирования на поверхности вакуумных ионно-плазменных защитных покрытий // Водородная обработка материалов: Труды Четвертой Международной конференции "ВОМ-2004". Донецк: ДонНТУ, ДонИФЦ ИАУ, 2004. С. 526–530.
7. Карпов Д. А., Кислов И. Ф., Мазаев С. Н., Моисеев В. Я., Шабанов А. П., Дубинин Г. В., Дубровский В. А., Хазов И. А. Исследование возможности применения защитных покрытий для уменьшения проникновения водорода через конструкционные материалы // Вакуумная наука и техника: Материалы VIII Научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов. Под ред. д.т.н., проф. Д. В. Быкова. – М.: МГИЭМ, 2001. С. 45–50.
8. Бушмин Б. В., Васильковский В. С., Дубровский Ю. В., Дубинин Г. В., Хазов И. А., Колпаков А. Я., Васильченко И. Н., Кобелев С. Н., Макаров В. В. Разработка технологий повышения эксплуатационных свойств циркониевых конструкционных элементов ядерных энергетических реакторов // Сборник докладов 5-я международной научно-технической конференции "Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР", ФГУП ОКБ "Гидропресс". – Подольск, 2007. Материалы конференции на CD, f44.
9. Патент на изобретение Способ диффузионной сварки деталей из химически активных металлов и сплавов (варианты) / № 2354518 от 10.05.2009 г., РФ.
10. Исследования процессов водородопроницаемости и наводораживания многослойных покрытий и модифицированных слоев на поверхности циркониевых изделий, полученных разными методами. Технический отчет по договору № ХД.07.034/09-940-3/3-53 от 10.06.2009 г. СПбГУ. – М., 2009. С. 20.