

## О РЕЗУЛЬТАТАХ РАЗРАБОТКИ ЗАЩИТНЫХ ВАКУУМНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ, СНИЖАЮЩИХ ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМИ ИЗДЕЛИЯМИ

*Б. В. Бушмин, Э. М. Глаговский<sup>1</sup>, Е. А. Денисов<sup>2</sup>, Ю. В. Дубровский,  
С. В. Иванова<sup>1</sup>, А. Я. Колтаков<sup>3</sup>, Л. В. Селезнева<sup>a</sup>, И. А. Хазов<sup>a</sup>*

НПЦ «ИНТЕКО» ФГУП «Красная Звезда», г. Москва

<sup>1</sup>Институт промышленных ядерных технологий, НИЯУ «МИФИ», г. Москва

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет (Физический факультет)

<sup>3</sup>Белгородский Государственный Университет

<sup>a</sup>info@redstaratom.ru

### Введение

Циркониевые изделия, работающие в составе активных зон легководных реакторов (типа ВВЭР и РБМК), находятся в контакте с водяным теплоносителем. При этом, как известно, цирконий и его сплавы активно поглощают водород при работе в водородосодержащих средах, что является серьезной проблемой, которая ограничивает эксплуатационный ресурс этих изделий.

Работы [1–9] показывают, что проникновение водорода в металл сильно зависит от процессов протекающих на поверхности циркониевых изделий, контактирующих с рабочей средой (теплоносителем). Одним из возможных наиболее экономически и технически целесообразных методов защиты циркониевых изделий является метод формирования на поверхности вакуумных ионно-плазменных защитных покрытий.

Для определения наиболее оптимальных материалов и составов защитных покрытий использовался многопараметрический матричный метод планирования и проведения испытаний и исследований [10]. 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. Матричный метод позволил нам существенно сузить круг химических элементов для разработки и формирования покрытий до: Al, Cr, Cu, C, Fe, Si, Ni, O.

Литературные [11, 12] и собственные [10, 13, 14] экспериментальные данные свидетельствуют, что в качестве основных материалов покрытий целесообразно

исследовать Cr и Al, а такие элементы, как Fe, Cu, Ni, Si, следует применять в качестве легирующих добавок. Но, учитывая то, что при температуре выше 100 °С коррозионная стойкость чистого Al в воде мала, за базовый основной элемент покрытий был выбран Cr. Поскольку существуют два основных промышленных сплава Cr: ВХ-2К и ЭРХ (сплав высокой очистки), то вначале были проведены сравнительные исследования защитных свойств покрытий из данных сплавов на проволоочных образцах и пластинах. Далее рассмотрены результаты исследования композитных покрытий CrAl с различным содержанием алюминия.

## 1. Выбор образцов с покрытиями и описание методик испытаний и исследований

### 1.1. Выбор образцов

Для проведения испытаний и исследований были разработаны и изготовлены два типа образцов из циркониевого сплава Э110 (рис. 1–2). Так образцы-свидетели представляют собой циркониевые пластинки размером 20 × 10 × 2 мм. На образцах-свидетелях проводятся исследования физико-химических и механических свойств, а также коррозионной стойкости. Для исследования защитных покрытий на уровень и кинетику наводороживания, а также коррозионной стойкости, были взяты циркониевые проволоочки диаметром 1,65 мм и длиной 80 мм.

Вакуумные ионно-плазменные покрытия формировались электродуговым способом в постоянном режиме на модифицированной установке «Булат-6» (рис. 3) в НПЦ «ИНТЕКО». Толщина покрытия составила приблизительно  $2,0 \pm 0,5$  мкм.



Рис. 1. Образец-свидетель:  
циркониевая пластинка



Рис. 2. Лабораторный образец:  
циркониевая проволока



Рис. 3. Модифицированная установка «Булат-6». Оборудование, которое применялось, представляет собой серийную промышленную установку, оснащенную доработанными источниками питания с более высокой стабильностью параметров, механизмами подавления паразитных микродуг и доработанными блоками управления

### 1.2. Методика автоклавных испытаний

Коррозионную стойкость лабораторных образцов из циркониевого сплава Э110 с различными покрытиями исследовали путем сравнительных ускоренных автоклавных испытаний в пароводяной среде при форсированных параметрах по методике рекомендованной ISO (табл. 1). Следует отметить, что концентрация кислорода в пароводяной среде при автоклавных испытаниях фактически превышает номинальные значения, предписанные методикой ISO и ВХР для ВВЭР, в 10000 раз и более.

Таблица 1

Параметры водно-химических режимов

Наименование параметра	Форсированные параметры автоклава	Параметры по методике ISO	Параметры номинального режима ВВЭР
Среда	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
РН	6,5–8,0	6,5–8,0	7
Концентрация кислорода, мг/кг	50–70	0,005	0,005
Время одного цикла испытаний, ч	72	72	–
Количество циклов	от 1 до 4 (72–288 ч)	1	–
Рабочая температура, °С	400	400	350
Давление в автоклаве, атм.	200	200	170

Для различных видов исследований (табл. 2) автоклавные испытания проводок проводили в один (72 ч), два (144 ч) и четыре цикла (288 ч), а пластинок – в два цикла (144 ч). После проведения автоклавных испытаний образцы извлекались, осматривались, взвешивались и направлялись на дальнейшие исследования.

Перед помещением в автоклав и после извлечения образцы промывались проточной водой и просушивались на воздухе.

Таблица 2

Виды исследований и число циклов автоклавных испытаний

Виды исследований	Количество циклов
Коррозионная стойкость	1, 2, 4
Физико-химические и механические свойства	2
Определение уровня и кинетики наводороживания	1, 2, 4

Для испытаний в НПЦ «ИНТЕКО» были использованы автоклавы, конструкция которых приведена на рис. 4. Автоклав состоит из герметичного сосуда 1 из химически жаростойкого сплава, снабженного электронагревателем 2 и герметичной крышкой 3. Внутри сосуда смонтирован датчик давления 4 и термopара 5. Управление нагревателем автоклава осуществляется контроллером 6, сигналы на который подаются с компьютера 7. Обратная связь обеспечивается контроллером по сигналам датчиков температуры и давления. Система обеспечивает, после выхода на рабочие параметры, поддержание температуры и давления в пределах 10 % отклонения от заданных.

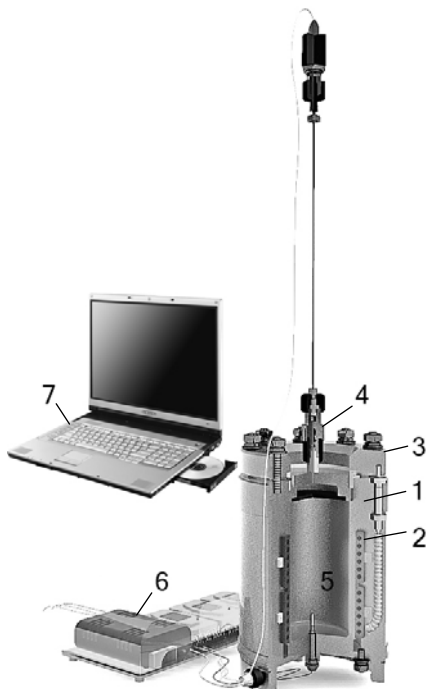


Рис. 4. Конструкция автоклава

### *1.3. Методика определения уровня наводороживания в покрытиях*

Основным методом определения уровня наводороживания образцов, применяемым в СПбГУ, является метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС). Его суть заключается в том, что образец, насыщенный водородом, путем прямого пропускания тока через него линейно нагревается со скоростью 0,2 °С/с до 1000 °С в откачиваемой вакуумной камере и выдерживается 220 мин, в течение которых газовыделение водорода из образца спадает до пренебрежимо малого уровня. При постоянной скорости откачки парциальное давление водорода пропорционально десорбционному потоку, который регистрируется масс-спектрометром. Последующая математическая обработка полученных термодесорбционных (ТД) спектров позволяет с высокой степенью достоверности определить механизмы процессов, сопровождающих транспорт водорода при термодезгазации, и уровень наводороживания.

### *1.4. Методика исследования качества и свойств покрытий*

Для контроля качества и изучения свойств покрытий в НПЦ «ИНТЕКО» и БелГУ проводились следующие исследования:

- а) визуальный анализ образцов и приповерхностных зон шлифов, изготовленных из образцов, на металлографическом микроскопе;
- б) рентгеноспектральный микроанализ для идентификации элементов, содержащихся в образце с покрытием и определения их концентрации;
- в) определение толщины покрытий;
- г) измерение микротвердости и определение распределения микротвердости по поверхности покрытий.

## **2. Результаты исследования защитных покрытий на циркониевой подложке и их обсуждение**

### *2.1. Покрытия из сплава хрома*

В работе проведено сравнение защитных свойств покрытий из двух основных промышленных сплавов хрома: ВХ-2К и ЭРХ. Покрытия наносились на циркониевые образцы: проволочки и пластины.

Ниже приводятся результаты по исследованиям коррозионной стойкости (табл. 3, 4) и определению уровня наводороживания (табл. 3) циркониевых образцов без покрытия с двумя видами поверхности и с покрытиями из сплава хрома.

Полученные результаты свидетельствуют о некотором превосходстве защитного покрытия из сплава хрома ЭРХ перед покрытием из сплава хрома ВХ-2К. Одновременно следует отметить, что в сплаве хрома ЭРХ примеси присутствуют в меньших концентрациях в сравнении со сплавом хрома ВХ-2К. Так в сплаве хрома ЭРХ кислород присутствует в концентрации 0,005 масс. %

против 0,02 масс. % для сплава хрома ВХ-2К, а водород практически отсутствует в сплаве хрома ЭРХ против 0,0017 масс. % для сплава хрома ВХ-2К.

Учитывая все вышеизложенное, дальнейшие разработки защитных покрытий и их исследования целесообразно проводить на базе сплава хрома ЭРХ.

Таблица 3

Результаты исследования до и после автоклава циркониевых образцов (проволочки) без покрытия и с покрытием хром (сплавы ЭРХ и ВХ-2К)

№ п/п	№ ПКО	Вид исследуемой поверхности	Площадь образца, см <sup>2</sup>	Удельная масса покрытия, мг/см <sup>2</sup>	Коррозионный привес, мг/дм <sup>2</sup>	Концентрация водорода, ppm	Автоклав
1	712	ЭРХ (ТК № 245/09Б)	3,75	0,85	–	30	0 ч
2	721	ЭРХ (ТК № 246/09Б)	3,75	0,83	–	24	
3	990	ВХ-2К (ТК № 293/09Б)	3,75	0,64	–	24,0	
4	997	ВХ-2К (ТК № 294/09Б)	3,75	0,84	–	30,8	
5	715	ЭРХ (ТК № 245/09Б)	3,75	0,81	10,68	19	72 ч
6	724	ЭРХ (ТК № 246/09Б)	3,75	0,84	8,01	21	
7	992	ВХ-2К (ТК № 293/09Б)	3,75	0,61	14,68	34,6	
8	718	ЭРХ (ТК № 245/09Б)	3,75	0,81	17,35	25	144 ч
9	727	ЭРХ (ТК № 246/09Б)	3,75	0,87	14,68	27	
10	994	ВХ-2К (ТК № 293/09Б)	3,75	0,64	16,01	30,2	
11	1000	ВХ-2К (ТК № 294/09Б)	3,75	0,83	17,35	35,3	

Таблица 4

Результаты исследования до и после автоклава циркониевых образцов (пластин) без покрытия и с покрытием хром (сплавы ЭРХ и ВХ-2К)

№ п/п	№ ПКО	Вид исследуемой поверхности	Площадь образца, см <sup>2</sup>	Удельная масса покрытия, мг/см <sup>2</sup>	Толщина покрытия (по шли-фу), мкм	HV <sub>50</sub> (среднее значение)	Коррозионный привес, мг/дм <sup>2</sup>	Содержание кислорода, атом. %	Автоклав
1	734	ЭРХ (ТК № 249/09Б)	5,54	1,11	1,82	248	–	0,00	0 ч
2	732	ЭРХ (ТК № 248/09Б)	5,57	1,01	2,28	264	–	0,00	
3	1002	ВХ-2К (ТК № 292/09Б)	5,83	0,83	–	260	–	11,75	
4	1003	ВХ-2К (ТК № 292/09Б)	5,83	0,83	1,9	273	–	11,77	
5	735	ЭРХ (ТК № 249/09Б)	5,61	1,09	2,70	264	–0,89	39,67	144 ч
6	733	ЭРХ (ТК № 248/09Б)	5,57	1,00	2,00	325	3,59	36,05	
7	879	ВХ-2К (ТК № 271/09Б)	5,83	0,87	–	287	26,59	26,21	
8	880	ВХ-2К (ТК № 271/09Б)	5,83	0,88	2,5	306	24,87	24,33	

## 2.2. Композитные покрытия CrAl на базе сплава хрома ЭРХ

Далее проведены исследования композитного покрытия CrAl на базе сплавов хрома ЭРХ и чистого алюминия с различным соотношением хрома и алюминия на двух типах образцов: проволоочки и пластины.

Ниже приводятся данные, полученные по исследованиям коррозионной стойкости и уровня наводороживания покрытия CrAl, которое нанесено с разной концентрацией алюминия (минимальной, максимальной и оптимальной) на проволоочные циркониевые образцы (табл. 6). Покрытие CrAl с оптимальным количеством алюминия выполнено по двум технологическим режимам. Из результатов следует, что в дальнейшем целесообразно исследовать композитные покрытия с минимальной и оптимальной концентрацией алюминия. Для этих покрытий были проведены исследования свойств и контроль качества покрытий на циркониевых образцах-пластинах (табл. 7).

Образцы с покрытием CrAl демонстрируют показатели по наводороживанию на уровне образцов с покрытием Cr (ЭРХ), а по коррозии на проволоочных образцах лучше в 2 раза. Следует отметить, что коррозионные привесы на проволоочках с покрытием Cr (ЭРХ) в разы были больше коррозионных привесов на пластинках с тем же покрытием, а в случае с образцами с покрытием CrAl коррозионные привесы у проволоочек такие же низкие, как и у пластин.

Таблица 6

Результаты исследования до и после автоклава циркониевых образцов (проволочки) с покрытием CrAl (сплав ЭРХ)

№ п/п	№ ПКО	№ ТК	Площадь образца, см <sup>2</sup>	Удельная масса покрытия, мг/см <sup>2</sup>	Коррозионный привес, мг/дм <sup>2</sup>	Концентрация водорода, ppm	Автоклав
1	972	279/09Б	3,75	0,37	–	26,2	0 ч
2	973	279/09Б	3,75	0,31	–	32,8	
3	984	275/09Б	3,75	0,61	–	27,9	
4	985	275/09Б	3,75	0,63	–	28,0	
5	1054	303/09Б	3,75	0,57	–	40,4	
6	1059	304/09Б	3,75	0,53	–	30,3	
7	988	275/09Б	3,75	0,61	6,67	39,6	72 ч
8	982	275/09Б	3,75	0,56	9,34	36,2	144 ч
9	966	279/09Б	3,75	0,37	38,70	35,4	
10	967	279/09Б	3,75	0,37	44,04	37,7	
11	978	275/09Б	3,75	0,59	16,01	26,7	
12	979	275/09Б	3,75	0,57	16,01	29,9	
13	1056	303/09Б	3,75	0,55	5,34	54,8	

Окончание табл. 6

№ п/п	№ ПКО	№ ТК	Площадь образца, см <sup>2</sup>	Удельная масса покрытия, мг/см <sup>2</sup>	Коррозионный привес, мг/дм <sup>2</sup>	Концентрация водорода, ppm	Автоклав
14	1057	303/09Б	3,75	0,56	5,34	59,0	
15	1061	304/09Б	3,75	0,56	4,00	31,3	
16	1063	304/09Б	3,75	0,58	4,00	44,1	

Примечание: 1. покрытие, нанесенное по ТК № 279/09Б, содержит максимальное количество Al; 2. покрытие, нанесенное по ТК № 275/09Б, содержит минимальное количество Al; 3. покрытие, нанесенное по ТК № 303/09Б и ТК № 304/09Б, содержит оптимальное количество Al.

Таблица 7

Результаты исследования до и после автоклава циркониевых образцов (пластин) с покрытием CrAl (сплав ЭРХ)

№ п/п	№ ПКО	№ ТК	Площадь образца, см <sup>2</sup>	Удельная масса покрытия, мг/см <sup>2</sup>	Толщина покрытия (по шли-фу), мкм	HV <sub>50</sub> (среднее значение)	Коррозионный привес, мг/дм <sup>2</sup>	Содержание кислорода, атом. %	Автоклав
1	892	275/09Б	5,53	1,00	2,5	321	–	17,84	0 ч
2	1049	302/09Б	5,83	0,68	2,0	419	–	14,51	
3	890	275/09Б	5,83	0,98	–	363	13,72	18,01	
4	891	275/09Б	5,83	0,96	2,5	364	14,58	17,56	144 ч
5	1050	302/09Б	5,83	0,64	–	488	5,15	18,80	
6	1051	302/09Б	5,83	0,68	2,1	442	5,15	18,24	

Примечание: 1. покрытие, нанесенное по ТК № 275/09Б, содержит минимальное количество Al; 2. покрытие, нанесенное по ТК № 302/09Б, содержит оптимальное количество Al.

В табл. 8 представлены фотографии поверхности образцов-проволочек с покрытиями CrAl с различной концентрацией алюминия и для сравнения фотографии поверхности циркониевых образцов без покрытия и с покрытием хром. На них хорошо виден практически неизменный цвет покрытия CrAl с оптимальной концентрацией Al на всех стадиях исследования: от исходных до прошедших термодегазацию. В то же время видно интенсивное изменение цвета у образцов без покрытия и с покрытием Cr, что говорит о заметном процессе формирования окисла.

Кроме этого, следует отметить, что уровень концентрации кислорода в покрытии CrAl после испытаний в водородосодержащей среде ниже, чем в покрытиях Cr (ВХ-2К) и Cr (ЭРХ), а увеличение концентрации кислорода после 144 ч испытаний в автоклаве значительно меньше и у отдельных образцов практически нулевой. При этом микротвердость образцов с покрытием CrAl выше на 25–50 %, чем у образцов с покрытиями Cr (ВХ-2К) и Cr (ЭРХ).



Таблица 8

Морфология поверхности циркониевых образцов (проволочки) без покрытия, с покрытием Cr и с композитными покрытиями CrAl (на базе сплава хрома ЭРХ с различным содержанием Al) до и после автоклавных испытаний, а также после вакуумной дегазации

Тип покрытия	0 ч испытаний	72 ч испытаний	144 ч испытаний	
	до дегазации	до дегазации	до дегазации	после дегазации
Без покрытия				
Без покрытия (полированный)				
Cr ТК № 245/09Б				
Cr ТК № 246/09Б				
CrAl (min) ТК № 291/09Б				
CrAl (max) ТК № 289/09Б				
CrAl (оптимальный) ТК № 303/09Б		Нет образца		
CrAl (оптимальный) ТК № 304/09Б		Нет образца		

### 3. Заключение

Таким образом, вышеизложенные признаки, а именно:

- низкий коррозионный привес независимо от формы образца и ТУ изготовления исходных циркониевых образцов (ТУ различаются для проволочек, листа, труб и т. д.);
- практически неизменный цветовой окрас образцов во время исследования;
- низкий уровень и динамика изменения концентрации кислорода;
- более высокая микротвердость, позволяют сделать вывод о хорошем качестве покрытия CrAl и формировании на его поверхности защитного окисла значительно более плотного, чем окислы на поверхности циркония и покрытия Cr.

## Список литературы

1. Бескорвайный Н. М., Калинин Б. А., Платонов П. А., Чернов И. И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995. С. 704.
2. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоиздат, 1981. С. 232.
3. Белобежский А. В., Плавник Г. Н., Алунова Г. М., Федорова Г. М. Особенности коррозии металлов в дистиллированной воде при 250 °С // Защита металлов. 1971. Т. 7, № 2. С. 177–179.
4. Гельман Б. Г., Андреева А. А., Жуховицкий А. А. Наводораживание металлов при взаимодействии с водой // Изв. высш. учеб. заведений. Черная металлургия. 1971, № 9. С. 5–8.
5. Жуховицкий А. А., Гельман Б. Г., Андреев А. А. Наводораживание алюминия при взаимодействии с водой // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202, № 6. С. 1112–1114.
6. Mache A. Corrosion of boilers at the louchet central station // Rev. gener. de therm. 1962. Vol. 1. P. 23–40.
7. Cocran G. H. The permeability of aluminium to hydrogen // J. Electrochem. Soc. 1961. Vol. 108, № 4. P. 317–321.
8. Волькенштейн Ф. Ф. О законах роста окисных пленок на металлах // Защита металлов. 1971. Т. 7, № 3. С. 249–254.
9. Wenhai Song, Jiaju Dua, Yongli Xub, Bin Long. A study of in aluminum alloy treated by various oxidation processes // Journal of Nuclear Materials. 2 August 1997. Vol. 246, N 2–3. P. 139–143.
10. Исследование материалов покрытий и определение по результатам исследований наиболее оптимальных их составов, обработка 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. Москва: НПЦ «ИНТЕКО» ГП «Красная Звезда», 2008. С. 71.
11. Коротаев А. Д., Мошков В. Ю., Овчинников С. В., Пинжин Ю. П. и др. Наноструктурные и нанокомпозитные сверхтвердые покрытия // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8, № 5. С. 103–116.
12. Штанский Д. В., Кирюханцев-Корнеев Ф. В., Шевейко А. Н., Башкова И. А. и др. Структура и свойства покрытий Ti-B-N, Ti-Cr-B-(N), и Cr-B-(N), полученных магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспыляющегося высокотемпературного синтеза // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 2. С. 242–251.
13. Исследование материалов покрытий и определение наиболее оптимальных их составов, обработка технологических режимов вакуумного ионно-плазменного способа формирования защитных покрытий. Техническое сообщение по договору № 84-02-09/940-3/3-38 от 20 марта 2009 г. Москва: НПЦ «ИНТЕКО» ГП «Красная Звезда», 2009. С. 67.
14. Хазов И. А., Бушмин Б. В., Глаговский Э. М., Денисов Е. А. и др. Исследование функциональных возможностей вакуумных ионно-плазменных покрытий для защиты конструктивных циркониевых элементов // Сборник докладов Пятой международной Школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHSM-2009». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ (в печати).