УДК 621.793.18
DOI 10.53403/9785951505170_2021_26_2_194

Исследование гидрированных покрытий

Н. Т. Казаковский, В. А. Королев, И. Л. Малков

Рассмотрены вопросы организации технологического процесса с целью обеспечения необходимой стойкости сорбирующего покрытия после гидрирования. Определены условия соблюдения норм радиационной безопасности при проведении работ. Показаны результаты микроструктурных исследований с помощью оптической микроскопии по контролю прочности сцепления гидрированного слоя с материалом подложки.

Введение

Для создания нейтронного излучения используются нейтронные генераторы. Нейтронные генераторы используются в геологии для радиоактивного каротажа, для элементного и изотопного анализа веществ, в медицине – для нейтронной терапии, в лабораторных и учебных работах, в установках для обнаружения делящихся и взрывчатых веществ. Один из типов нейтронных генераторов по принципу создания условий протекания термоядерной реакции – нейтронные трубки. В нейтронных трубках дейтроны ускоряются в вакууме до энергии примерно 100–300 кэВ и бомбардируют твердую мишень, содержащую дейтерий или тритий.

Составной частью нейтронных генераторов являются дейтериевые или тритиевые мишени. Мишени нейтронных генераторов представляют собой подложку из меди, молибдена, вольфрама или других материалов, на которую нанесен слой сорбента. В качестве сорбента используются тантал, титан, цирконий и различные редкоземельные материалы. При этом определяющим требованием, соблюдение которого прямым образом отражается на ресурсных характеристиках мишени, является достижение наиболее прочной связи между подложкой и нанесенным слоем сорбента. Кроме того, для проведения процесса насыщения мишеней изотопами водорода необходимо свести к минимуму наличие газовых примесей в процессе напыления слоя сорбента, так как молекулы газов (N_2, O_2, CO, CO_2 и др.) сорбируются на поверхности свеженанесенного металла, растворяются в нем или образуют соединения, что приводит к растрескиванию и отслаиванию сорбирующего слоя.

Оптимизация технологии насыщения сорбирующего слоя

Наибольшее распространение получили мишени, в которых подложка изготавливается из меди, а в качестве сорбента используется титан. Титан, как материал сорбента, образует гидриды, термостойкие при 300–400 °С и устойчивые к атмосферному воздействию. Так же он обладает относительно высокой сорбционной способностью: один грамм титана растворяет 409 см^3 изотопов водорода. Однако, получение точного (TiD_2, TiT_2) химического состава гидрида негативно сказывается на физико-механических свойствах сорбирующего покрытия. После проведения процесса гидрирования сорбирующего покрытия его кристаллическая плотность уменьшается. Так, при максимальной степени насыщения титана (атомное отношение $T/Ti = 2$, что соответствует однофазной области) плотность тритида меньше, чем у исходного титана на ~10 %. В результате увеличения объема в слое сорбента возникают напряжения, которые могут приводить к его разрушению.

При насыщении тритием дополнительное влияние на качество покрытия в процессе хранения оказывает процесс радиационного распада, при котором образуется ^{3}He.

Важным фактором при работе с тритием и его соединениями является обеспечение безопасности проведения работ для окружающей среды и персонала. Тритиевые мишени для нейтронных генераторов являются открытыми радиоактивными источниками. В связи с этим недопустимо отслоение тритида металла от подложки как в процессе хранения, так и при эксплуатации. С точки зрения безопасности окружающей среды, важно минимизировать или полностью предотвратить распространение радионуклида и минимизировать образование радиоактивных отходов [1].

При выполнении технологических операций по насыщению сорбирующего слоя тритием газ подается на нагретую до 300 °С подложку и при дальнейшем нагреве до 525 °С одновременно протекают два конкурирующих процесса: насыщение сорбирующего слоя, приводящее к уменьшению давления в рабочей камере, и увеличение давления газообразного трития за счет разогрева в камере, которая имеет постоянный объем. Для повышения точности измерения количества поглощенного сорбирующим слоем трития, сокращения времени протекания процесса, упрощения технологии и повышения безопасности условий работы персонала применяется совмещение операций активации и насыщения [2]. Тритий в рабочую камеру подают перед активацией сорбирующего слоя, и активацию проводят уже в среде трития, а затем проводят медленное охлаждение со скоростью 2–3 °С/мин. При этом количество используемого трития рассчитывают из условия достижения атомного отношения T/Ti = 1,5…1,7. Данные меры позволяют сократить время работы с радиоактивными компонентами и максимально точно воспроизвести необходимое атомное отношение трития и титана.

Микроструктурный анализ гидрированного титанового слоя на медной подложке с помощью оптической микроскопии

Наличие тонкого слоя титана (~5 мкм) и двух разнородных металлов: медь и титан – обуславливают необходимость предварительного травления шлифов. Вырезка шлифов производилась таким образом, чтобы исследуемая поверхность проходила под минимально возможным углом к поверхности покрытия.

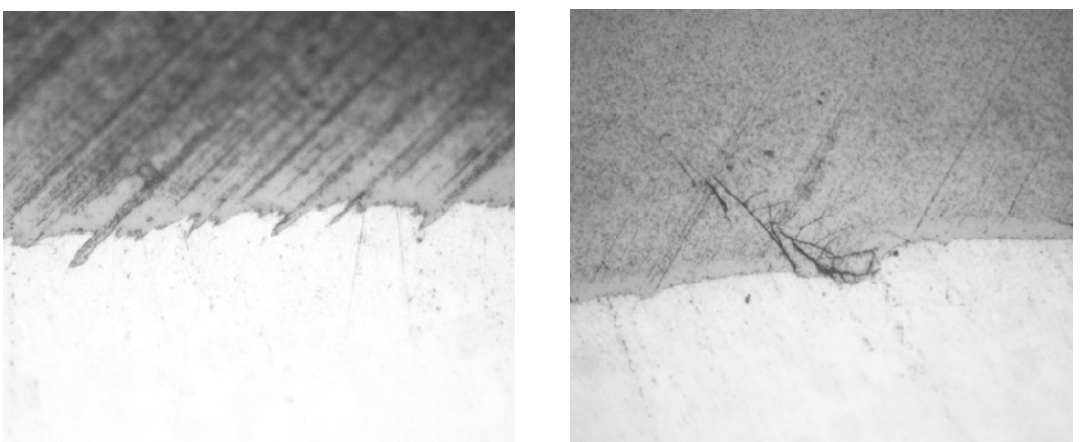
Структура слоя титана исследовалась после травления в реактиве следующего состава: 2 мл азотной кислоты, 2 мл плавиковой кислоты, 96 мл воды, а структура медной подложки – после травления в горячем реактиве Круппа (50 мл соляной кислоты, 50 мл воды, 5 мл азотной кислоты).

Металлографическому исследованию подвергались титановые покрытия после насыщения дейтерием, нанесенные методом магнетронного напыления по двум схемам:

– «холодный способ» – титановый слой наносился на медную подложку при начальной температуре, равной комнатной;

– «горячий способ» – титановый слой наносился на медную подложку при начальной температуре 350 °С.

Влияние начальной температуры медной подложки при нанесении титанового слоя оказало влияние на состояние поверхности подложки (см. рисунок).



а б

Микроструктура границы медной подложки и гидрированного титанового слоя

В титановом слое (более темный), прилегающем к медной подложке и нанесенном «холодном способом», наблюдаются внутренние микротрещины глубиной до 0,3 мкм (рисунок *б*). При использовании «горячего способа» (рисунок *а*) микротрещины не обнаружены. Качественно этот факт можно объяснить следующим образом. Наиболее вероятной причиной образования микротрещин являются термические напряжения в титановом слое. При нанесении титанового слоя частицы титана в результате соударения с поверхностью подложки нагреваются сами и нагревают поверхность медной подложки. Так как масса подложки и теплопроводность меди заметно больше массы и теплопроводности титанового слоя, то температура поверхности подложки будет меньше температуры прилегающего слоя титана, что приводит к возникновению в зоне контакта перепада температур, вызывающего образование термических напряжений. Если уровень этих напряжений превышает критические значения, то происходит образование микротрещин. Так как величина термических напряжений напрямую зависит от величины перепада температур, то повышение начальной температуры подложки естественно снизит величину этих напряжений и уменьшит вероятность образования микротрещин. Следует также отметить, что пластичные материалы, к которым относится отожженная медь, как правило, нечувствительны к наличию термических напряжений.

Заключение

При «горячем способе» напыления образуется более прочное сцепление покрытия с поверхностью подложки по двум причинам. При нагреве подложки заметным становится процесс диффузионной сварки осаждающихся частиц титана с поверхностью медной подложки. Температура нагрева подложки (350 °С) близка к температуре Таммана (равной 0,4–0,5 от температуры плавления, в данном случае меди 1083,4 °С), которая характеризует температурный диапазон начала спекания. Кроме того, при нагреве подложки происходят дополнительная очистка от сорбированных газообразующих примесей и отжиг органических загрязнений. Последний фактор также способствует уменьшению количества воды, кислорода и азота на поверхности между подложкой и сорбирующим покрытием.

Список литературы

1. Kazakovsky N. T., Korolev V. A. Specifics of Oil Vacuum Pumps Operation in Handling Radioactive Materials // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Institute of Physics Publishing. 2018. Vol. 387.

2. Пат. RU2561499. Способ изготовления титан-тритиевой мишени/Н. Т. Казаковский, В. Н. Голубева, А. С. Мирясов, В. А. Королев // Бюллетень. 2014. № 24.

Investigation of Hydrogenated Coatings

N. T. Kazakovsky, V. A. Korolev, I. L. Malkov

The paper considers the organization of the technology process to produce targets for neutron generators with the necessary stability of the sorbing coating after hydrogenation. The results of microstructural studies controlling the adhesion of the hydrogenated layer with the substrate are presented. The conditions for keeping the radiation safety standards have been determined.