

**КИНЕТИКА СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМ СПЛАВОМ Э-110 С ЗАЩИТНЫМ
ПОКРЫТИЕМ НИТРИДА ТИТАНА**

Е.Б. Кашкаров

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Н.Н. Никитенков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ebk@tpu.ru

**HYDROGEN ABSORPTION KINETICS IN ZIRCONIUM ALLOY E-100 WITH TITANIUM NITRIDE
COATINGS**

E.B. Kashkarov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.N. Nikitenkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ebk@tpu.ru

This paper is devoted to investigation of hydrogen absorption kinetics in zirconium alloys (E-110) with titanium nitride coatings. In Russian PWR of VVER type the E-110 alloy is used as a cladding material. The progress in nuclear technique, new requirements and development of prevention techniques as to avoid a risk of premature failure make the recognition of determinants and mechanisms of hydrogen degradation of zirconium alloys very important. Titanium nitride (TiN) thin film are coated on zirconium alloy to explore their diffusion barrier properties.

Существует проблема защиты конструкционных материалов, работающих в водородосодержащих средах от деструктивного воздействия водорода. Особенно это важно для склонных к наводороживанию и охрупчиванию материалов, таких как цирконий и его сплавы. Использование циркониевых сплавов (Э-110, Э-635) в активной зоне ядерных реакторов типа ВВЭР и РБМК должно обеспечивать необходимую защиту этих сплавов от коррозии, наводороживания и фреттинг-износа. Известно, что водород при определенных концентрациях вызывает охрупчивание материала и последующее его разрушение. Ввиду этого, проблема воздействия водорода на физико-механические свойства циркониевых сплавов представляет практический интерес и является весьма актуальной. Вакуумные ионно-плазменные покрытия TiN являются перспективными для защиты циркониевых сплавов от водородной коррозии. Известно, что покрытие TiN обладает высокой эрозионной стойкостью, что благоприятно влияет на износостойкость покрытия (защиту от фреттинг износа). В литературе практически отсутствуют данные по сорбции водорода покрытием TiN нанесенным на циркониевый сплав Э-110 методом магнетронного распыления. В то же время, такие исследования имеют важное практическое значение для разработки технологии нанесения покрытия TiN на циркониевые изделия, позволяющие работать в жестких условиях ядерных реакторов.

Целью настоящей работы является исследование сорбции водорода циркониевым сплавом Э-110 с защитным покрытием TiN полученным методом магнетронного распыления с различными концентрациями азота в смеси газов Ar+N₂.

Схема эксперимента В ходе экспериментов было подготовлено 4 образца циркониевого сплава Э-110 диаметром 15 мм и толщиной 0,5 мм. Поверхность образцов предварительно шлифовалась до шероховатости 0,12-0,14 мкм. Нанесение покрытий осуществлялось на вакуумной установке для ионно-плазменной обработки «Яшма 5» при различных концентрациях азота в смеси газов Ar+N₂. Остаточное давление в камере составляло 3×10⁻³ Па. Очистка поверхности проводилась ионным источником в течение 5 мин при напряжении 2500 В и силе тока 0,25 А. После ионной очистки производилось нанесение покрытия TiN методом магнетронного распыления, при режимах магнетрона представленных в таблице 1. Толщина покрытий составляет 2,2 мкм, что достигалось варьированием времени напыления покрытия от 18 до 22 минут, при изменении расхода азота от 10 до 30 % соответственно.

Таблица 1. Режимы работы магнетрона при нанесении покрытий

№ образца	Давление P, 10 ⁻¹ Па	Ток разряда I, А	Мощность W, кВт	Время t, мин	Концентрация N ₂ , %
2	0,85	4,48	4,86	18	10
3	0,9	4,72	5	20	20
4	0,95	4,9	5	22	30

Исследование скорости сорбции водорода покрытием TiN проводилось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller, в котором процесс наводороживания осуществляется из газовой фазы. Насыщение образцов проводилось при температуре 350 °С и давлении водорода в камере 2 атм. Выбор температуры наводороживания обусловлен условиями эксплуатации оболочек циркониевых твэлов в ядерных реакторах. Уменьшение давления в камере будет свидетельствовать о процессе поглощения водорода образцами. Наклон кривых «давление-время» характеризует интенсивность поглощения водорода. Таким образом, можно рассчитать скорость сорбции водорода по следующей формуле:

$$q = \frac{V}{t \cdot S} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right), \quad (1)$$

где V – объем камеры (175 см³), t – время наводороживания, S – площадь эффективной поверхности образцов, P и P₀ – конечное и начальное давление соответственно.

Результаты и их обсуждение В ходе экспериментов были сняты кривые падения давления водорода в камере с течением времени (рис. 1). Графики имеют линейный характер, причем наклон кривых для образцов циркониевого сплава с покрытиями значительно меньше, чем для исходного образца (рис. 1а).

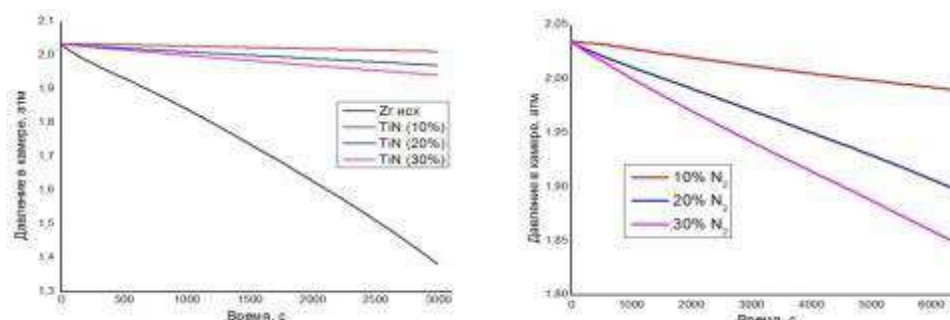


Рис. 1. Кинетические кривые падения давления в камере при насыщении водородом (T=350 °C)

Таким образом, покрытия нитрида титана приводят к снижению интенсивности поглощения водорода циркониевым сплавом Э-110. Из рис. 1б видно, что с увеличением расхода азота от 10 до 30 % интенсивность поглощения водорода увеличивается. На основании формулы (1) были рассчитаны скорости сорбции водорода для сплава Э-110 в исходном состоянии и с покрытиями (табл. 2).

Таблица 2. Скорости сорбции водорода циркониевым сплавом в исходном состоянии и с покрытиями TiN

№ образца	1	2	3	4
Концентрация азота в смеси Ar+N ₂ , %	-	10	20	30
Скорость сорбции водорода ×10 ⁻⁴ см ³ H ₂ /(с·см ²)	60,2	1,7	4,9	7,2

Нанесение покрытий нитрида титана приводит к существенному снижению скорости сорбции водорода образцами. Покрытия TiN снижают в 35 (№2), 12 (№3) и 8 (№4) раз скорость сорбции в сравнении с циркониевым сплавом в исходном состоянии. Снижение скорости сорбции водорода обусловлено диффузионным барьером, создаваемым покрытием. Увеличение расхода азота от 10 до 30 % приводит к увеличению скорости сорбции образцов. По-видимому, это связано с изменением стехиометрии, а также кристаллической структуры покрытия.

В дальнейших исследованиях, для объяснения механизма снижения скорости сорбции водорода образцами при увеличении концентрации азота в смеси газов свыше 10 %, будет проведен рентгеноструктурный анализ.

Выводы Защитное покрытие нитрида титана, нанесенное на циркониевый сплав Э-110 методом магнетронного распыления, существенно снижает интенсивность поглощения водорода. Увеличение концентрации азота в смеси Ar+N₂ от 10 до 30 % приводит к увеличению скорости сорбции водорода. Покрытие TiN, полученное при концентрации азота 10%, в 35 раз снижает скорость сорбции водорода при температуре 350 °С. Таким образом, покрытия нитрида титана создают высокий диффузионный барьер и подходят для использования в качестве защитных покрытий от проникновения водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черняева Т.П., Остапов А.В. Водород в цирконии // ВАНТ. – 2013. – № 5. – С. 16–31.
2. Silva K.-R.F., dos Santos D.S., Robeiro A.F., Almeida L.H. Hydrogen diffusivity and hydride formation in rich-zirconium alloys used in nuclear reactors // Defect and Diffusion Forum. – 2010. – V. 297–301. – P. 722–727.
3. Zielinski A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – P. 8619–8629.
4. Иванова С.В., Глаговский Э.М., Хазов И.А. и др. Пути решения проблемы водородного охрупчивания циркониевых изделий // Труды 4-ой Международной Школы «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». – Новгород, 2008. – С. 51–75.
5. Мубояджян С.А., Луценко А.Н. и др. Исследование свойств нанослойных эрозионно-стойких покрытий на основе карбидов и нитридов металлов // ВИАМ. – 2011.