

**АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМ СПЛАВОМ Э110 С  
ПОКРЫТИЕМ SiC**Цзинь Цзайчжоу

Научный руководитель: ассистент ОЭФ ИЯТШ ТПУ Е.Б. Кашкаров  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050  
E-mail: [925089467@qq.com](mailto:925089467@qq.com)

**ANALYSIS OF HYDROGEN SORPTION KINETICS OF SiC-COATED ZIRCONIUM ALLOY E110**Jinzaizhou

Scientific supervisor: assistant of General Physics department E.B. Kashkarov  
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050  
E-mail: [925089467@qq.com](mailto:925089467@qq.com)

***Abstract.** SiC coating was deposited on the zirconium alloy E110 by direct current magnetron sputtering. The effect of SiC coating on the rate of hydrogen sorption by zirconium alloy at different temperatures has been investigated. It was found that in the range from 350 to 450 °C, silicon carbide coatings have obvious barrier properties against H permeation into zirconium alloy.*

**Введение.** Цирконий и сплавы на его основе нашли широкое применение в ядерной энергетике, в частности в качестве материала оболочек тепловыделяющих элементов активной зоны ядерных реакторов [1]. В процессе эксплуатации изделия из данных сплавов подвергаются коррозии и наводороживанию. Проникновение водорода приводит к серьезному ухудшению механических свойств сплавов, в частности к потере его пластичности. Наводороживание циркониевых сплавов ограничивает срок службы изделий и ухудшает их характеристики при эксплуатации в водо-водяных энергетических реакторах [3]. Хотя нелегированные сплавы, обогащенные цирконием, растворяют до 450 ppm водорода в твердом растворе при температуре около 500 °С, растворимость значительно уменьшается до 65 ppm при понижении температуры до 300 °С и до 5-6 ppm водорода при комнатной температуре [4]. Готовые изделия из циркониевого сплава обычно содержат 10-20 ppm водорода [3]. Для повышения выгорания топлива, срока службы циркониевых элементов, а также безопасности реактора в случае возможных аварийных условий разрабатываются различные способы их защиты. Защитные покрытия являются одним из перспективных методов защиты циркониевых элементов. Покрытие должно обеспечивать защиту сплавов от окисления, а также препятствовать проникновению водорода с целью снижения охрупчивания сплава. Карбид кремния (SiC) является перспективным для предотвращения окисления и водородного охрупчивания циркониевых оболочек, поскольку SiC обладает высокой стойкостью к окислению и низкой водородопроницаемостью [3-5]. SiC также обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов, что ниже значений захвата для циркония ( $0,18 \times 10^{-28} \text{ м}^2$ ).

**Материалы и методика исследований.** Для исследования использовались прямоугольные образцы циркониевого сплава Э110 размерами 20×20×0,7 мм. Образцы подверглись шлифованию наждачными бумагами с маркировками по ISO-6344 600, 1500, 2000 и 2500 для удаления поверхностных

дефектов и загрязнений. Затем образцы подвергались ионной очистке с последующим нанесением покрытия SiC методом магнетронного распыления на вакуумной установке «Радуга-спектр». Анализ кинетики поглощения водорода проводился при насыщении из газовой фазы на установке Gas Reaction Controller LPB. Кристаллическую структуру образцов исследовали методом рентгеновской дифракции (РСА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S. Анализ профилей распределения элементов проводился методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда на установке GD Profiler 2.

**Результаты и их обсуждение.** Проникновение водорода в материал с течением времени показано на рисунке 1. Интенсивность поглощения водорода характеризуется наклоном соответствующей кривой. Видно, что осаждение покрытия SiC существенно снижает наводороживание циркониевого сплава. Кинетика поглощения водорода образцами с покрытием медленнее даже при температуре 450 °С, чем образцов сплава без покрытия при 350 °С.

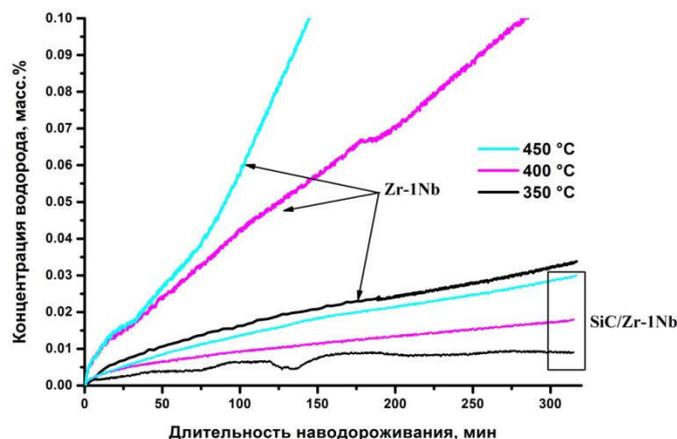


Рис 1. Кинетические кривые поглощения водорода образцами

Средняя скорость сорбции водорода была рассчитана из графика (рис. 3) по следующей формуле:

$$q_{H_2} = \frac{C_H}{\Delta t} \text{ [масс. \% / с]}$$

Результаты расчетов скорости сорбции водорода образцами представлены в табл. 1. Скорость сорбции водорода увеличивается с увеличением температуры наводороживания (см. табл. 1). Наибольшая скорость сорбции водорода составила  $1.3 \times 10^{-5}$  масс.%/с при температуре 450 °С для сплава циркония без покрытия. Покрытие SiC снижает скорость сорбции водорода сплавом и этот эффект становится более заметным с ростом температуры. Снижение наводороживания сплава обусловлено низкой водородоприимностью покрытия SiC. Несмотря на увеличение скорости сорбции водорода при более высоких (400 и 450 °С) температурах, покрытие SiC является защитным в указанном диапазоне. Анализ адгезионных свойств показал, что адгезионная прочность покрытия SiC остается на уровне  $5,0 \pm 0,5$  Н после наводороживания при температуре 450 °С.

Таблица 1

Скорость сорбции водорода.

T, °C	Скорость сорбции Q <sub>H</sub> , масс.%/с		Q <sub>1</sub> /Q <sub>2</sub>
	Э110 (Q <sub>1</sub> )	SiC/Э110 (Q <sub>2</sub> )	
350	$1.8 \times 10^{-6}$	$4.8 \times 10^{-7}$	3,8
400	$5.6 \times 10^{-6}$	$9.5 \times 10^{-7}$	5,9
450	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-6}$	8,1

На рис. 2 приведены профили распределения элементов по глубине образцов, подвергнутых наводороживанию при температуре 450 °С. Водород достаточно равномерно распределен в поверхностном гидридном слое (более 90 об.% по данным PCA) в непокрытом образце (рис. 2а). Вероятно, это связано с высокой скоростью диффузии водорода в циркониевом сплаве при 450 °С и низкой скоростью охлаждения (2 °С/мин), что приводит к перераспределению водорода. Водород имеет градиентное распределение в образце с покрытием SiC (рис. 2б). Кроме того, на границе раздела между покрытием SiC и матрицей сплава наблюдается повышенное содержание водорода. Небольшое количество водорода проникает в глубину сплава, что приводит к выпадению δ гидридов циркония (менее 15 об.%), в соответствии с данными PCA.

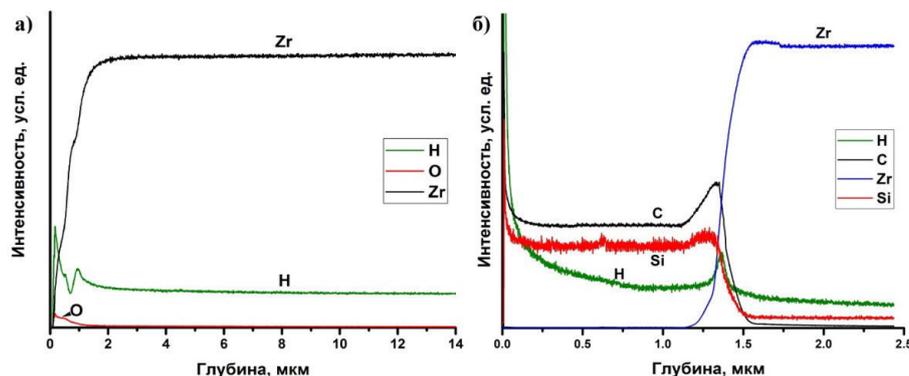


Рис 2. Распределение элементов в непокрытом сплав Э110 (а) и сплаве с покрытием SiC (б) после наводороживания при температуре 450 °С

**Заключение.** В настоящей работе проведено исследование защитных свойств покрытия SiC от проникновения водорода в циркониевый сплав Э110. Покрытие SiC было нанесено на циркониевый сплав Э110 методом магнетронного распыления. Исследовано влияние покрытия SiC на скорость сорбции водорода циркониевым сплавом в диапазоне температур от 350 до 450 °С. Было показано, что осаждение покрытия SiC на поверхность сплава Э110 приводит к снижению наводороживания сплава, что обусловлено низкой водородопроницаемостью покрытия. Наводороживание сопровождается захватом водорода на границе раздела обогащенной углеродом между покрытием SiC и подложкой сплава. При наводороживании до 450 °С не происходит ухудшения адгезионных свойств покрытия SiC. Нанесение покрытий SiC может быть эффективным способом защиты циркониевых сплавов от проникновения водорода, как при рабочих, так и при повышенных температурах эксплуатации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D.O. Northwood, U. Kosasih. Int. Metals. // Rev. 28. – 1983. – P. 92.
2. J.J. Kearns. Nucl. Mater. – 1967. – P. 292.
3. I. Aitchison, Applications-Related Phenomena in Zirconium and Its Alloys. // STP 458. – ASTM, Philadelphia, PA. – 1969. – p.p. 160.
4. Karl-Heinz Neeb. The radiochemistry of nuclear power plants with light water reactors. — Berlin, New York: Walter de Gruyter. – 1997. – P. 733.
5. Safety and security of commercial spent nuclear fuel storage: public report. — Washington, D.C.: National Academies Press. – 2006. – P. 75.