

**СОРБЦИЯ И ЗАХВАТ ВОДОРОДА ПОВЕРХНОСТНО-ЛЕГИРОВАННЫМ СЛОЕМ
ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА, СФОРМИРОВАННЫМ ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ
ТИТАНА**

Чжоу Цзысянь

Научный руководитель: ассистент кафедры общей физики Е.Б. Кашкаров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: _1026205532@qq.com

**HYDROGEN SORPTION AND TRAPPING BY A SURFACE-DOPED LAYER OF ZIRCONIUM
ALLOY FORMED BY TITANIUM ION IMPLANTATION**

Zhou Zixian

Scientific supervisor: assistant of Experimental Physics department E.B. Kashkarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: _1026205532@qq.com

***Abstract.** This study describes the surface modified layer formed on zirconium alloy by high-intensity low energy ion implantation of titanium and its hydrogen interaction. The crystalline structure, composition and depth distribution of elements were analyzed by X-ray diffraction, energy-dispersive and optical emission spectroscopies, respectively. Hydrogen sorption was investigated under gas-phase hydrogenation at 400 °C. Thermal desorption spectroscopy was implemented to analyze the phase transitions and hydrogen trapping sites.*

Введение. Циркониевый сплав Э110 (Zr-1Nb) обладает высокой коррозионной стойкостью в воде и водяном паре и низким сечением поглощения тепловых нейтронов, ввиду чего получил широкое применение в качестве материала оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и других конструкционных материалов для ядерных реакторов. Однако циркониевые сплавы неизбежно поглощают водород с образованием гидридов при эксплуатации реакторов. Водородное охрупчивание циркониевых сплавов является одним из наиболее важных вопросов в обеспечении безопасности атомных станций, использующих легководные реакторы, поскольку это является основной причиной механической деградации оболочки твэлов [1]. Водород может выделяться в процессе радиолитического распада теплоносителя и впоследствии проникать и накапливаться в оболочках ТВЭЛов, изготовленных из циркониевых сплавов. Наводороживание циркониевых сплавов приводит к деградации их механических свойств, гидридному растрескиванию и коррозионному растрескиванию под напряжением. Поэтому исследование взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами, а также повышение их водородостойкости являются важными задачами материаловедения. В настоящем исследовании описывается влияние низкоэнергетичной высокоинтенсивной ионной имплантации титана на наводороживание циркониевого сплава.

Материалы и методика исследований. Для исследования использовались прямоугольные образцы циркониевого сплава Э110 размерами 20×20×1 мм. Образцы предварительно подвергались шлифованию наждачными бумагами с маркировкой по ISO-6344 600, 1500, 2000 и 2500 для выравнивания поверхности и удаления поверхностных дефектов. Затем образцы промывались в ультразвуковой ванне с ацетоном в течение

15 мин. Модифицирование поверхности осуществлялось методом высокоинтенсивной низкоэнергетичной ионной имплантации при плотности ионного тока 100 mA/cm^2 в течение часа. Кристаллическая структура и состав модифицированного слоя были проанализированы с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000S и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе. Распределение элементов по глубине было исследовано методом оптической эмиссионной спектроскопии плазмы тлеющего разряда (GDOES) с использованием спектрометра GD-Profilер 2. Наводороживание осуществлялось при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ из газовой фазы на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB. Насыщение водородом сопровождается снижением давления водорода в камере. Из анализа кривых поглощения водорода образцами была рассчитана скорость сорбции водорода. Десорбция водорода анализировалась методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) при нагреве до $950 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $3 \text{ }^\circ\text{C/мин}$.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1а показаны результаты рентгеноструктурного анализа образцов сплава Zr-1Nb после ионной имплантации титана. Анализ рентгенограмм показал, что необработанный циркониевый сплав имеет типичную гексагональную плотноупакованную решетку с параметрами $a=3.2351 \text{ \AA}$ и $c=5.1461 \text{ \AA}$. Кристаллическая структура значительно изменяется после высокоинтенсивной ионной имплантации: формируются фазы на основе твердого раствора циркония с титаном $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ и $\text{Zr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}$ с гексагональной плотноупакованной структурой (рис. 1а). Профили распределения элементов по глубине элементов показаны на рисунке 1б. Видно, что титан имеет градиентное распределение, толщина модифицированного слоя составила более 10 мкм (рис. 1б). Максимальная концентрация титана в поверхностном слое составляет 55 ат.% (по данным (ЭДС)).

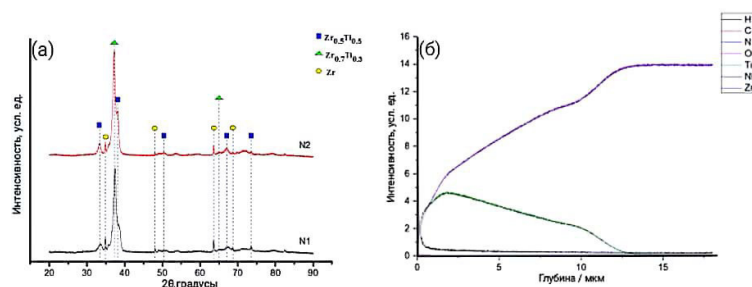


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов (а) и профили распределения элементов по глубине (б)

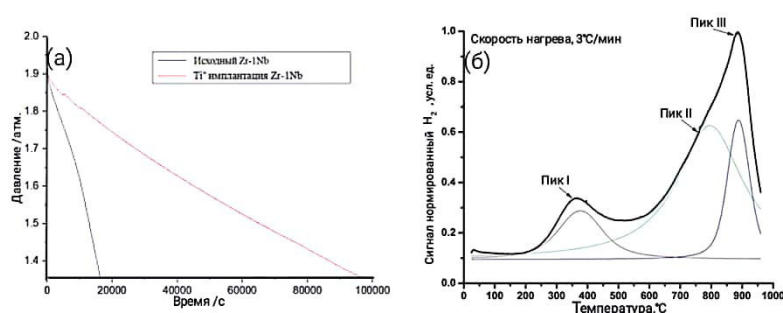


Рисунок 2 – Кривые сорбции водорода при $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 2 \text{ атм.}$ (а) и ТДС спектр выхода водорода из сплава Zr-1Nb с модифицированным слоем (б)

На рисунке 2 приведены кривые поглощения водорода до и после ионной имплантации, а также спектр выхода водорода из наводороженного сплава с TiZr слоем. Из данных графиков видно, что ионная

имплантация существенно (в ~6 раз) снижает скорость сорбции водорода в сравнении с исходным сплавом циркония. Рассчитанные значения скорости сорбции водорода сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Скорость сорбции водорода в сплаве циркония до и после имплантации

Образец	Скорость сорбции водорода Q, $10^5 \text{ см}^3 \text{ H}_2 / (\text{с см}^2)$	$Q_{\text{исх}}/Q$
Zr-1Nb исходный	114,1	-
Zr-1Nb с модифицированным TiZr слоем	18,8	6,1

Анализ спектра выхода водорода (рис. 2б) показал, что десорбция водорода начинается примерно с 250 °С. Разложение спектров ТДС позволило выявить один низкотемпературный пик (Пик I) и два высокотемпературных пика (Пик II и III). Первый пик соответствует десорбции водорода из гидридов TiZrH с последующим фазовым превращением $\delta \rightarrow \beta + \delta \rightarrow \beta(\text{Ti}, \text{Zr})$ в имплантированном слое, происходящим в промежуточной области между пиком I и пиком II. Следующий пик десорбции водорода связан с равновесным давлением водорода в $\beta(\text{Ti}, \text{Zr})$ фазе имплантированного слоя и разложением гидридов δ циркония в матрице сплава с последующими фазовыми превращениями $\delta \rightarrow \beta + \delta \rightarrow \beta_{\text{Zr}}$. Согласно фазовой диаграмме Zr-H, пик III относится к равновесному давлению водорода в фазе β_{Zr} , следовательно, соответствует десорбции водорода из ОЦК-фазы β_{Zr} . Таким образом, проанализировав данные по выделению водорода, можно сделать вывод, что формирование имплантированного слоя TiZr обеспечивает более низкую температуру десорбции водорода и снижает вероятность образования гидридов в поверхностном слое сплава при температурах 350 °С и выше. В то же время благодаря низкой температуре $\alpha \rightarrow \beta(\text{Ti}, \text{Zr})$ превращения, слой TiZr может эффективно улавливать диффундирующий водород и менее подвержен водородному охрупчиванию.

Заключение. В настоящей работе проведено исследование влияние поверхностно-легированного слоя TiZr, сформированного при высокоинтенсивной ионной имплантации титана в циркониевый сплав Zr-1Nb, на сорбцию и захват водорода. На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Показана принципиальная возможность формирования модифицированного слоя TiZr с толщиной более 10 мкм при высокоинтенсивной ионной имплантации титана. Было установлено, что ионная имплантация титана приводит к формированию твердых растворов на основе фаз $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ и $\text{Zr}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}$ с ГПУ структурой.

2. Модифицирование поверхности приводит к снижению наводороживания сплава. Скорость сорбции водорода снижается в 6,1 раз в сравнении с необработанным сплавом. Формирование модифицированного слоя TiZr обеспечивает более низкую температуру десорбции водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова С.В. Воздействие водорода на циркониевые сплавы для реакторов на тепловых нейтронах: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: спец. 01.04.07 / С. В. Иванова; Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А.Бочвара; науч. рук. Е. П. Рязанцев. – Москва, 2004.