

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И НАКОПЛЕНИЕ ВОДОРОДА В ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ,
ПОДВЕРГНУТОМ ПЛАЗМЕННО-ИММЕРСИОННОЙ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ТИТАНА**С.А. Захарченко

Научный руководитель: ассистент, Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: saz7@tpu.ru**INTERACTION AND ACCUMULATION OF HYDROGEN IN THE ZIRCONIUM ALLOY
SUBJECTED TO PLASMA-IMMERSION ION TYPE IMPLANTATION**S.A. Zakharchenko

Scientific Supervisor: research assistant, E.B. Kashkarov

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, Lenin avenue 30, 634050

E-mail: saz7@tpu.ru

***Abstract.** In this paper we measured the rate of hydrogen absorption by Zr-1Nb zirconium alloy samples with surface-doped titanium. Hydrogenation of samples was carried out at different temperatures of 360 °C, 400 °C, 450 °C, 800 °C and constant hydrogen pressure in the chamber of 2 atm. A significant change in the rate of hydrogen absorption with increasing temperature from 360 to 400 °C, caused by the destruction of the oxide film and hydrogen embrittlement of the zirconium alloy, is shown.*

Введение. Конструкционным материалом для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) реакторов типа ВВЭР является сплав Zr-1%Nb (КТЦ-110, Э110). В процессе эксплуатации в реакторе оболочки ТВЭЛ подвержены наводороживанию. В результате взаимодействия с водой или паром при высоких температурах наружная поверхность оболочки окисляется, и образующийся атомарный водород растворяется в оболочке. При достижении критической абсолютной или локальной концентрации водорода в сплаве, образуются гидриды, что представляет опасность с точки зрения возможного гидридного растрескивания и повреждения оболочки ТВЭЛ. Перспективным методом защиты оболочек ТВЭЛ является ионная имплантация [1].

Плазменно-иммерсионная ионная имплантация (ПИИИ) представляет собой процесс, в котором интенсивное отрицательное импульсное смещение применяется к материалу мишени, который погружен в плазму, что приводит к тому, что положительно заряженные ионы ускоряются до поверхности мишени при очень высоких скоростях. Ускоренные ионы проникают в кристаллическую структуру материала мишени, что приводит к изменению химического состава и микроструктуры мишени [2]. Было показано, что имплантация титана улучшает окислительное и коррозионное поведение циркония [3, 4]. Имплантация титана может быть использована для защиты оболочек ТВЭЛ, так как титан имеет низкое сечение захвата тепловых нейтронов и повышает механические свойства поверхности циркониевых сплавов.

Материалы и методы исследования. Имплантация титана в мишень из циркониевого сплава Zr-1%Nb проводили методом ПИИИ с использованием установки «Радуга-Спектр». Образцы с фиксированным размером 20×20×0.5 мм предварительно шлифовались до средней шероховатости R_a

0,045 мкм. Остаточное давление в камере составляло $2,5 \times 10^{-3}$ Па. Непосредственно перед имплантацией, проводилась ионная очистка поверхности образцов в плазме тлеющего разряда (аргона) при напряжении 1500 В в течение 5 мин. В качестве материала катода использовался титан марки BT1-00 (99,95 %). Параметры имплантации: давление в камере 0,17 Па (аргон), ток дуги 70 А, напряжение смещения 1500 В, время имплантации 15 мин.

Гидрирование образцов проводилось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller при разной температуре 360 °С, 400 °С, 450 °С, 800 °С, давлении водорода в камере 2 атм. до концентрации 700 ppm. Изучение элементного состава образцов проводилось с помощью оптической спектроскопии плазмы тлеющего разряда (GD-OES) с использованием установки GD-Profilер 2 фирмы Horiba. Рентгеноструктурный анализ был проведен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (излучение CuK α).

Описание результатов и обсуждение. На рисунке 1а представлен график скорости поглощения водорода образцами циркониевого сплава Zr-1%Nb имплантированными титаном. Как видно из графика, модификация поверхности позволяет существенно снизить скорость поглощения водорода образцами циркониевого сплава Zr-1%Nb. Кроме того, при увеличении температуры наводороживания наблюдается увеличение скорости сорбции водорода образцами подвергнутыми ПИИИ от $2,3 \times 10^{-6}$ масс.%/с (350 °С) до $1,2 \times 10^{-3}$ масс.%/с (800 °С). При этом скорость сорбции водорода увеличивается в ~5 раз при повышении температуры от 360 °С до 400 °С. При температуре 800 °С поглощение водорода протекает очень быстро, что объясняется не только повышением скорости диффузии водорода, но и фазовым состоянием материала. При 800 °С из анализа фазовой диаграммы Zr-H, при насыщении водородом происходит быстрое растворение водорода в α -фазе с образованием β -фазы циркония, предел растворимости в которой составляет порядка 1 масс. %.

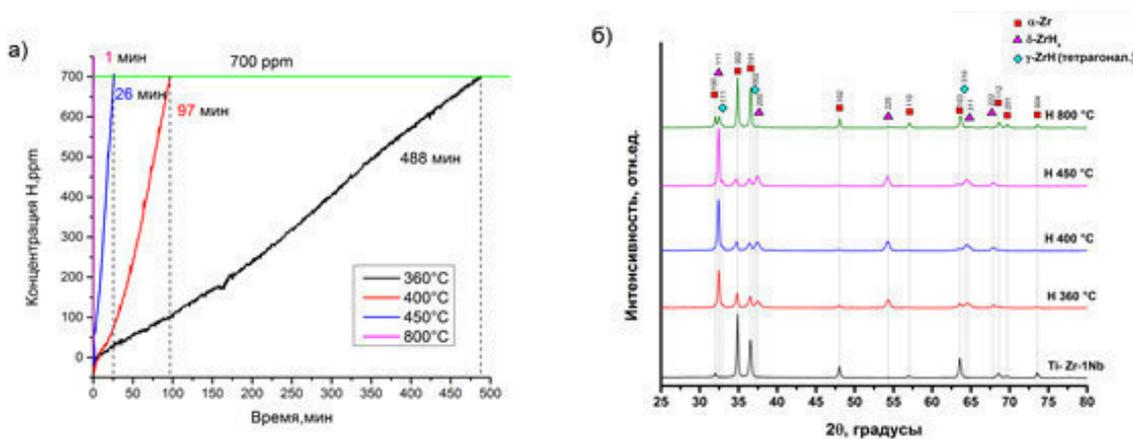


Рис. 1. а- График сорбции водорода образцами циркониевого сплава Zr-1Nb имплантированные титаном
б. – Рентгеновские дифрактограммы циркониевого сплава Zr- 1Nb после ПИИИ и наводороживания

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов до и после наводороживания представлены на рисунке 1б. Анализ рентгенограммы модифицированного сплава до наводороживания показал наличие только α -Zr фазы циркония с соотношением параметров решетки $c/a=1,596$. В образцах, насыщенных водородом при температурах 360–450 °С помимо α -фазы, также наблюдаются кубическая фаза δ -ZrH $_2$, содержание которой увеличивается с температурой, и переходная метастабильная тетрагональная фаза γ -ZrH. Содержание последней уменьшается от 2% до 1,4 % с ростом температуры наводороживания. После

насыщения водородом при 800 °С формируется только кубическая фаза δ -ZrH₂, при этом содержание фазы α -Zr составляет 64 %. Стоит отметить, что с увеличением температуры наводороживания от 360 до 450 °С, содержание фазы δ -ZrH₂ увеличивалось от 77% до 87 %. Более низкое содержание гидридных фаз в образце наводороженном при 800 °С обусловлено выходом водорода в процессе охлаждения модифицированного сплава.

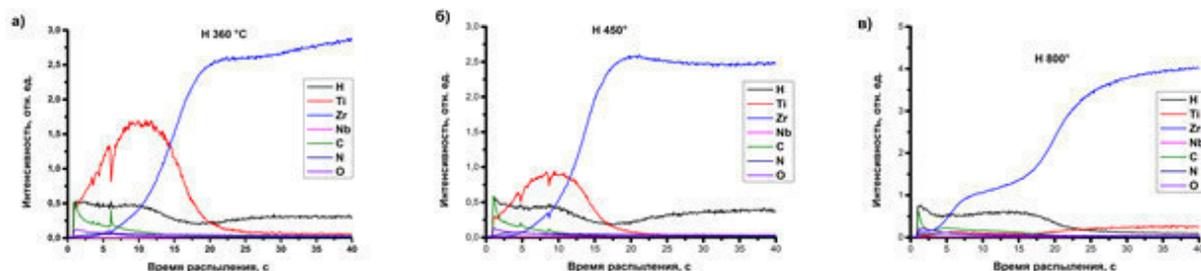


Рис. 2.- Распределение элементов по глубине в сплаве Zr-1%Nb после ПИИИ и наводороживания при температуре: 360 °С (а), 450 °С (б), 800 °С (в)

Из анализа профилей распределения элементов по глубине (рис. 2) видно, что титан имеет неравномерное распределение по глубине, при этом низкая интенсивность Ti и высокая интенсивность C и O на начальном этапе распыления обусловлена поверхностными загрязнениями. После наводороживания при температурах 360–450 °С, водород также имеет градиентное распределение в титансодержащем слое с минимальной концентрацией на границе раздела с основной матрицей циркониевого сплава. В последней водород накапливается в результате диффузии через модифицированный слой. При увеличении температуры наводороживания до 800 °С, титан содержащийся в поверхностном слое диффундирует вглубь циркониевого сплава (рис. 2в). Остаточное содержание водорода в данном образце значительно ниже, чем при наводороживании при меньшей температуре, что может быть обусловлено выходом водорода при охлаждении в вакууме.

Выводы. Титан был имплантирован в сплав Zr-1%Nb методом ПИИИ. Показана зависимость скорости сорбции водорода образцами модифицированного циркониевого сплава от температуры. Различные радиационные дефекты, образовавшиеся при имплантации титана, могут накапливать водород в первую очередь. Когда водород заполняет модифицированный слой, он начинает проникать в объем Zr-1%Nb путем диффузионного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glazunov G.P., Azhazha V.M., Baron D. (2009.) The kinetics of hydrogen penetration through the fuel cladding membrane of Zr-1% Nb // Problems of Atomic Science and Technology. V. 4. P.198–2011
2. Dushyant G. (2011). Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) Process – Physics and Technology // Intern. Journ. Adv. Technol. V. 2. P. 471–490
3. Peng D.Q., Bai X.D., Pana F., Sun H., Chen B.S. (2006) Influence of titanium ions implantation on corrosion behavior of zirconium in 1 M H₂SO₄ // Appl. Surf. Sci. V. 252. P. 2196–2203
4. Zhanga X.Y., Wan Q., Baib X.D., Jina Z.X. (2006) Effect of Titanium ion implantation on the oxidation behavior of zircalloy-4 at 500 °C // Vacuum. V. 80. P. 1003–1006