

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СПЛАВА Zr1Nb ОТ НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ

*Г.Д. Толстолицкая, И.Е. Копанец, В.В. Ружицкий, В.А. Белоус, А.В. Никитин*  
*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,*  
*Харьков, Украина*  
*E-mail: g.d.t@kipt.kharkov.ua*

С применением резерфордовского обратного рассеяния определены толщины и композиционный состав плазменных покрытий на сплаве Zr+1%Nb, полученных при различных давлениях азота в разрядной камере. Методом ядерных реакций измерены пространственно-концентрационные распределения дейтерия в исходном сплаве циркония и в сплаве с покрытиями после насыщения их из газовой фазы при температуре 300 °С ( $P_{D_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.,  $t = 120$  мин) или ионной имплантацией.

### ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы благодаря ряду достоинств являются основным конструкционным материалом для важнейших элементов активных зон водоохлаждаемых ядерных реакторов. В процессе эксплуатации циркониевые изделия в результате взаимодействия при высоких температурах с водой или паром подвергаются коррозии (окислению) с образованием атомарного водорода. Поглощенный изделиями водород, выделяясь в виде гидридной фазы, резко ухудшает механические свойства циркониевых материалов, снижает пластичность и трещиностойкость, что приводит к водородной хрупкости и замедленному гидридному растрескиванию [1].

Наиболее реальным способом повышения устойчивости существующих циркониевых сплавов против деградации является модифицирование контактирующей с водой поверхности и создание, таким образом, коррозионно-стойкого барьера между металлом и водой (паром), более эффективного, с точки зрения коррозионной стойкости, чем классический ZrO<sub>2</sub> [2].

В качестве таких барьеров могут быть поверхностные слои, обогащенные путем имплантации атомами других металлов или газов на глубину в сотни нанометров. Можно использовать покрытия из металлов с низкой водородопроницаемостью таких, например, как Cu, Al, W и др. [3]. Перспективными считаются покрытия на основе нитридов переходных металлов – титана и циркония, в связи с тем, что они имеют высокую температуру плавления, высокую твердость и малую химическую активность. Кроме того, материалы с неметаллическим типом связи имеют существенно более низкую скорость диффузионного переноса водорода, чем металлы.

Целью работы была отработка методик определения толщины и композиционного состава плазменных покрытий, полученных при различных давлениях азота в разрядной камере плазменной установки, а также методик насыщения водородом и измерения его пространственно-концентрационных распределений в сплавах циркония – исходном и с покрытиями.

### 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для нанесения барьерных слоев (покрытий) на циркониевый сплав Zr+1%Nb использовали модернизированную серийную установку «Булат-6» [4]. Параметры покрытий (толщину и композиционный состав) определяли методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Метод РОР основан на применении физического явления – упругого рассеяния на большие углы бомбардирующего материал частиц при их взаимодействии с атомами вещества.

Определение толщины покрытий основано на возможности регистрировать разницу в энергии частиц  $\Delta E$ , рассеянных атомами, находящимися на разной глубине. Частица, попадающая в детектор, претерпев акт упругого рассеяния на некоторой глубине  $x$ , имеет меньшую энергию, чем частица, рассеянная атомами вблизи поверхности. Это связано, во-первых, с потерями энергии на пути в мишень и из нее, а, во-вторых, с различиями в потерях энергии при упругом взаимодействии частицы с атомами, находящимися на поверхности и на глубине  $x$ .

Для диагностики содержания водорода в материалах использовали метод ядерных реакций, являющийся экспрессным и неdestructивным методом исследования поверхности твердых тел. Преимуществом использования ядерных реакций является возможность определения абсолютных количеств элементов, поскольку сечения ядерных реакций достаточно хорошо известны. При измерениях с помощью ядерных реакций используют изотоп водорода – дейтерий. Это позволяет исключить влияние водорода (H<sub>2</sub>), попавшего в материал из окружающего пространства.

Пространственное распределение дейтерия по глубине в материалах измеряли с помощью реакции  $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ . Результатом протекания ядерной реакции является рождение двух частиц: протона и  $^4\text{He}$ . При необходимости анализа больших глубин более предпочтительным является вариант обратного рассеяния с анализом энергетических спектров протонов. Методика определения профиля залегания дейтерия в материалах включает в себя прецизионную измерительную технику и обработку

энергетических спектров одного из продуктов ядерной реакции  $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$  (протонов) с помощью алгоритма регуляризации (программа HELEN), что позволяет с хорошей точностью решать различные задачи о поведении дейтерия в материалах [5].

Основным инструментом, с помощью которого проводили исследования методом обратного рассеяния, являлся измерительный комплекс ЭСУ-2 [6].

Для анализа методом POP использовали пучок моноэнергетичных ( $E = 1,5$  МэВ) коллимированных легких ионов ( $\text{H}^+$  или  $^4\text{He}^+$ ). Анализирующие частицы, столкнувшись с поверхностью и обратно рассеявшиеся на угол  $170^\circ$ , регистрировались поверхностно-барьерным детектором. По соотношению сигналов от атомов определяемого элемента и от атомов матрицы определяли состав данного материала, а также абсолютные значения концентраций.

При измерениях методом ядерной реакции использовали ионы  $^3\text{He}^+$  с энергиями  $0,4 \dots 1,6$  МэВ. Измерения проводились с помощью кремниевого полупроводникового детектора с толщиной обедненной зоны  $\approx 100$  мкм и телесным углом  $\Omega = 6,8 \cdot 10^{-4}$  ср. Для исключения регистрации обратнорассеянных частиц, а также для замедления протонов и их полной остановки в детекторе перед детектором была размещена алюминиевая фольга толщиной  $0,8$  мм.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены энергетические спектры POP от пленок нитрида титана, нанесенных на подложку из сплава циркония в условиях плазменного разряда в атмосфере азота с разным давлением последнего.

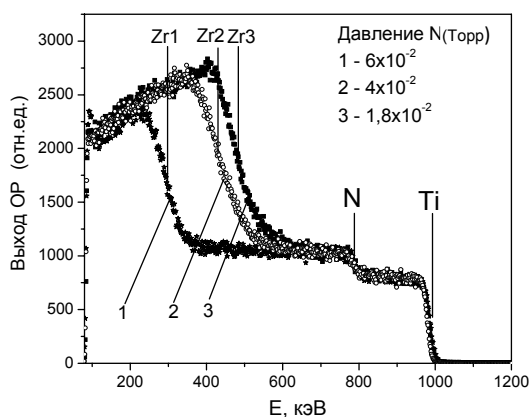


Рис. 1. Энергетические спектры протонов от пленок нитрида титана, нанесенных на сплав  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$  при разных давлениях азота

Увеличение выхода обратного рассеяния протонов с энергией  $1000$  и  $800$  кэВ соответствует рассеянию протонов от атомов титана и азота, расположенных на поверхности. Увеличение выхода, начиная с энергии  $550$  кэВ и ниже, обусловлено рассеянием протонов от атомов циркония. Смещение сигнала обратного рассеяния от атомов циркония в сторону нулевой энергии обусловлено возрастанием толщины нанесенного покрытия.

На рис. 2 в качестве примера приведены извлеченные из экспериментальных спектров пространственно-концентрационные распределения титана и азота на передней и тыльной стороне образца  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$ . Видно, что покрытие на передней стороне имеет толщину  $\sim 5,5$  мкм, а на тыльной –  $3$  мкм, что обусловлено геометрией расположения образца по отношению к потоку плазмы.

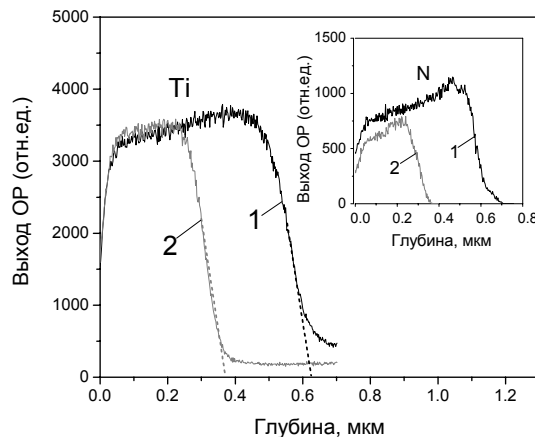


Рис. 2. Толщина покрытия  $\text{TiN}$ , нанесенного при давлении азота  $3 \cdot 10^{-2}$  Торр за  $90$  с на лицевую (1) и обратную (2) стороны сплава  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$

Зависимость толщины покрытия от давления азота в камере для лицевой и тыльной сторон образца из сплава циркония представлена на рис. 3. Зависимость имеет линейный характер в пределах ошибки эксперимента.

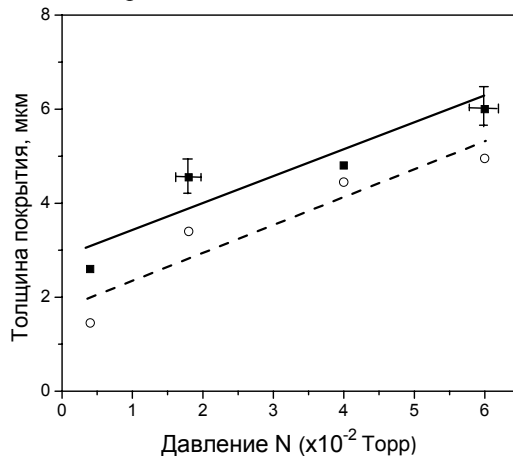


Рис. 3. Зависимость толщины покрытия от давления азота в камере при напылении на лицевую (■) и обратную стороны (○) сплава  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$

Используя методологию POP и экспериментальные значения выхода обратного рассеяния, получаем, что композиционный состав покрытий соответствует  $\text{TiN}$  и  $\text{ZrN}$  с точностью  $\pm 3\%$ .

Образцы из  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$  в исходном состоянии и с покрытиями из  $\text{TiN}$  и  $\text{ZrN}$  толщиной около  $6$  мкм насыщали дейтерием при напуске его до давления  $P = 2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. в вакуумную камеру, предварительно откачанную до давления  $3 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. Температуру образцов поддерживали равной  $300$  °С. В таких условиях образцы выдерживали в течение

120 мин. Затем поступление дейтерия прекращалось, нагрев образцов выключался, и система откачивалась до давления  $\sim 3 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст.

После остывания образцов до  $T_{\text{комн}}$  производили измерение содержания дейтерия в образцах методом ядерной реакции  $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ . Экспериментально

определяли зависимость интегральных выходов протонов от энергии анализирующего пучка  $^3\text{He}$  в диапазоне 0,4...1,6 МэВ. На рис. 4 показаны экспериментальные спектры протонов из реакции для дейтерированных образцов Zr+1%Nb в исходном состоянии.

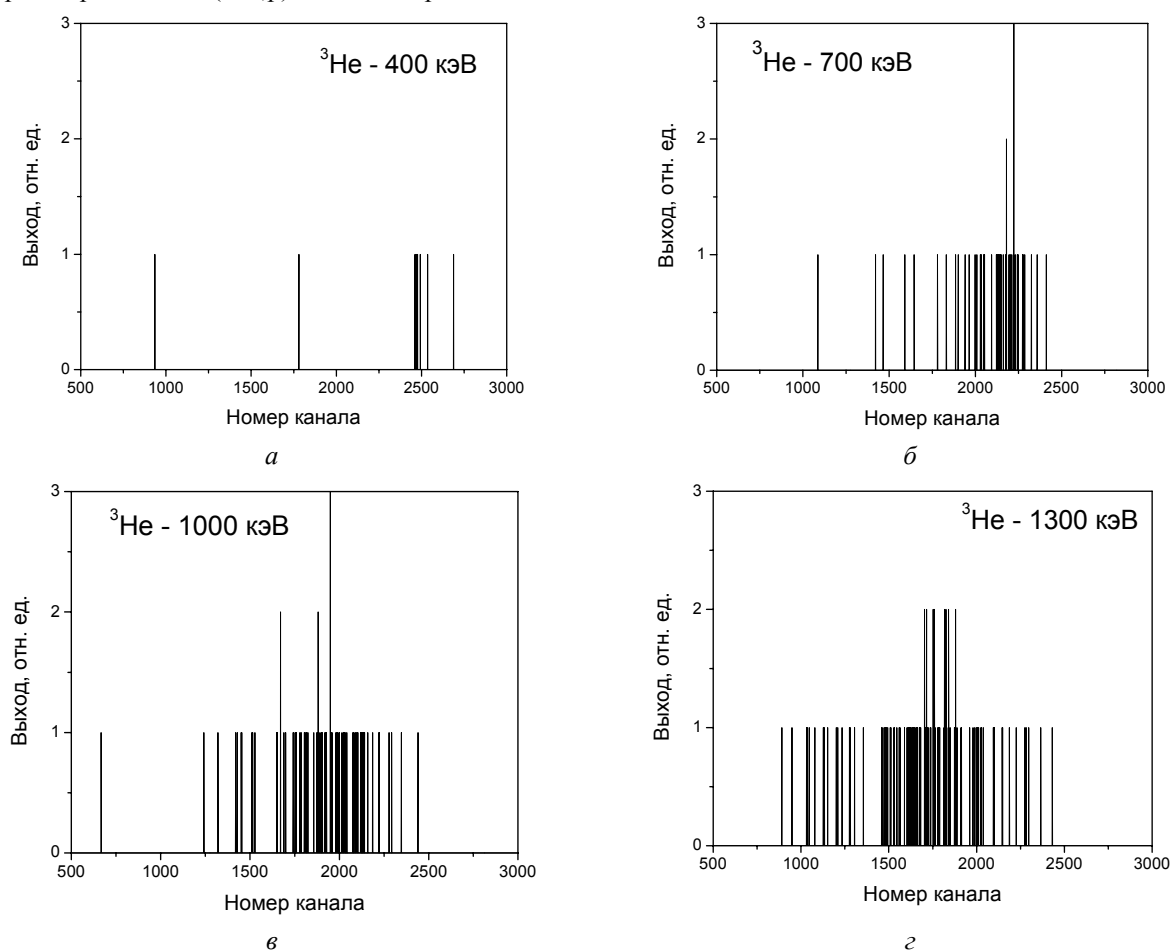


Рис. 4. Энергетические спектры протонов из реакции  $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$  для образца Zr+1%Nb в исходном состоянии при энергии анализирующего пучка  $^3\text{He}$  0,4 (а); 0,7 (б); 1,0 (в) и 1,3 МэВ (г)

Каждый из интегральных выходов был получен при одинаковом количестве зарядов анализирующего пучка –  $6.2 \cdot 10^{13}$  ат./см<sup>2</sup>.

В геометрии эксперимента, использованной в работе, протоны из реакции  $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$  регистрировали в 1500...3000 каналах для тестовых образцов (TiD<sub>2</sub>). В этих же каналах наблюдаются характерные спектры для образцов Zr+1%Nb в исходном состоянии (см. рис. 4).

Распределение концентрации дейтерия по глубине, полученное в результате обработки экспериментальных спектров с помощью программы HELEN, приведено на рис. 5. Видно, что максимальная величина концентрации дейтерия наблюдается у поверхности и составляет около 325 атпм. Начиная с глубины  $\sim 0,4$  мкм и до 2,5 мкм (максимальная глубина анализа при энергии ионов  $^3\text{He}$ , равной 1,4 МэВ) концентрация дейтерия составляет  $\sim 150$  атпм.

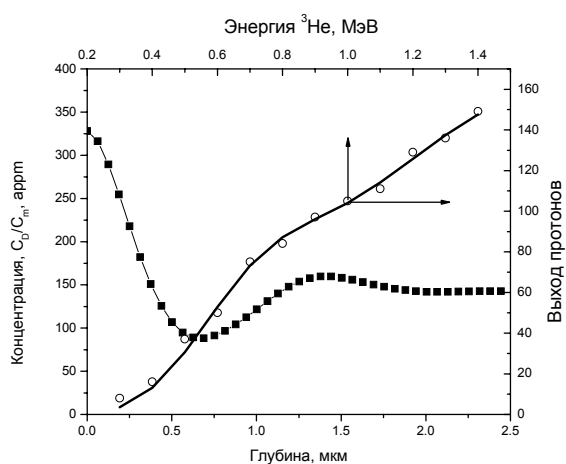


Рис. 5. Энергетическая зависимость интегральных выходов протонов (о) и распределение дейтерия по глубине (■) в исходном Zr+1%Nb, дейтерированном из газовой фазы

Экспериментальные спектры продуктов из реакции  $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$  для образцов  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$  с покрытиями из  $\text{TiN}$  и  $\text{ZrN}$ , насыщенных дейтерием в условиях, аналогичных насыщению исходных образцов (без покрытий), показаны на рис. 6 и 7 соответственно.

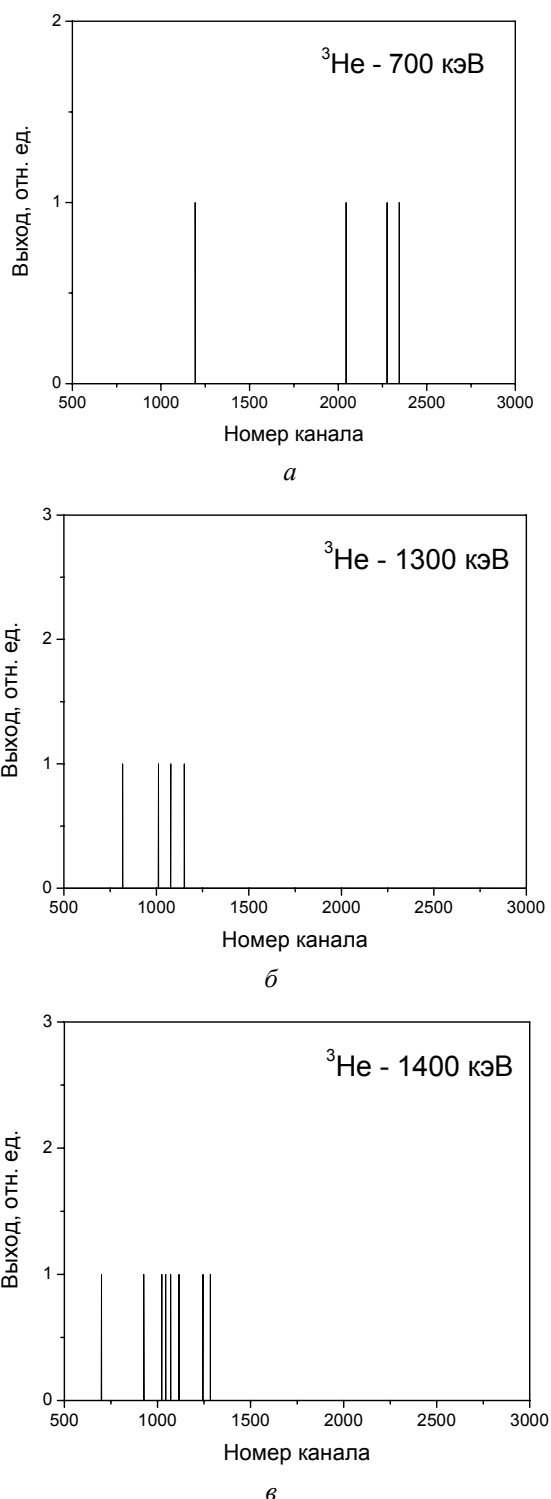


Рис. 6. Энергетические спектры протонов из реакции  $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$  для образца  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$  с покрытием  $\text{TiN}$  при энергии анализирующего пучка  $^3\text{He}$ : 0,7 (а), 1,3 (б) и 1,4 МэВ (в)

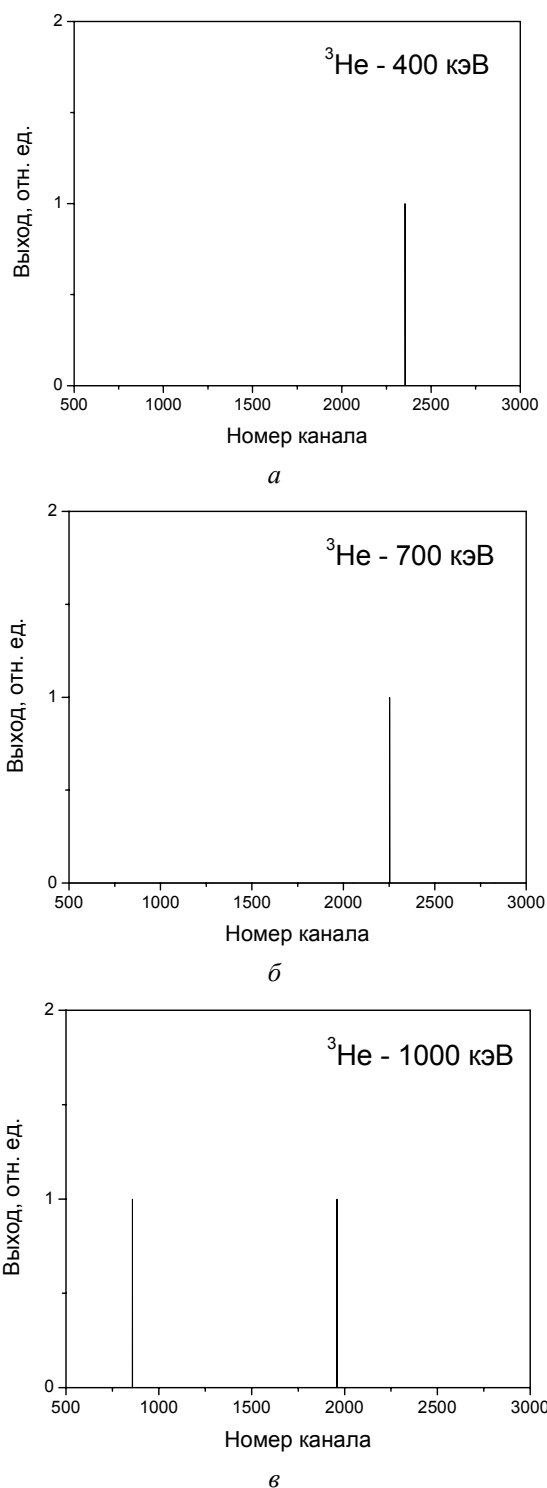


Рис. 7. Энергетические спектры протонов из реакции  $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$  для образца  $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$  с покрытием  $\text{ZrN}$  при энергии анализирующего пучка  $^3\text{He}$ : 0,4 (а), 0,7 (б) и 1,0 МэВ (в)

Видно, что на спектрах в области 1500...3000 каналов практически нет сигналов. Регистрируемые одиночные импульсы, как показали эксперименты на недеитерированных образцах, могут иметь артефактное происхождение.

Таким образом, при насыщении в течение 120 мин из газовой фазы (давление  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.) при температуре 300 °С покрытия из  $\text{TiN}$  и  $\text{ZrN}$

показали практически полное отсутствие поглощения дейтерия.

Для исследования поведения водорода в условиях создания радиационных дефектов образцы из Zr+1%Nb в исходном состоянии и после нанесения покрытий из TiN и ZrN были облучены ионами дейтерия с энергией 15 кэВ/D до дозы  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . На рис. 8 приведены полученные методом ядерных реакций пространственно-концентрационные распределения дейтерия после облучения образцов при комнатной температуре и последующего отжига при 300 °С.

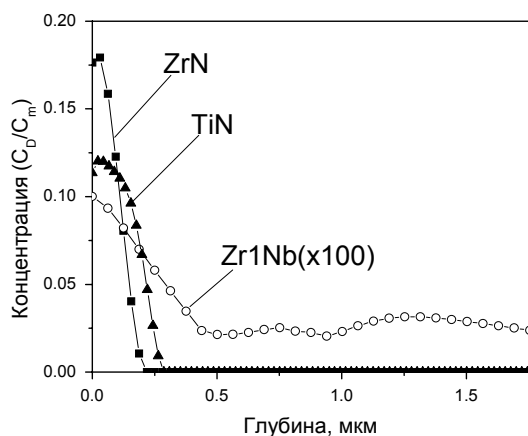


Рис. 8. Профили распределения дейтерия в сплаве Zr+1%Nb без покрытий и с покрытиями из TiN и ZrN, облученные при  $T_{\text{комн}}$  до дозы  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и отожженные при 300 °С в течение 60 с

В исходном сплаве после отжига дейтерий из слоя внедрения перераспределяется на всю глубину анализа.

В покрытиях распределение дейтерия по глубине очень близко к расчетному, и отжиг при 300 °С в течение 60 с практически ничего не меняет в количестве удерживаемого дейтерия и его распределении по глубине.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением ядерно-физических методик определена область давлений азота, в которой получены прочные покрытия TiN и ZrN, толщина которых увеличивается линейно с ростом давления.

Композиционный состав покрытия соответствует TiN или ZrN с точностью  $\pm 3\%$ .

Установлено, что при насыщении дейтерием (водородом) из газовой фазы или при ионной имплантации покрытия из TiN и ZrN выступают барьером для термоактивированного переноса дейтерия.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. С.А. Никулин, А.Б. Рожнов, А.В. Бабукин и др. // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2005, №5, с. 8.
2. Б.А. Калинин, А.А. Шмаков. Поведение водорода в реакторных сплавах циркония // *Физика и химия обработки материалов*. 2005, №1, с. 78-84.
3. П.В. Гельд, Р.А. Рябов, Л.П. Мохрачова. *Водород и физические свойства металлов и сплавов*. М.: «Наука», 1985, 232 с.
4. И.И. Аксёнов. *Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 212 с.
5. А.И. Жуков, В.Ф. Рыбалко, Г.Д. Толстолуцкая, И.Е. Копанец, Л.С. Верхоробин. Определение профиля залегания дейтерия в материалах по выходу продуктов ядерных реакций // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1992, в. 1(58), 2(59), с. 133-135.
6. Л.И. Пивовар, К.М. Хургин, Г.Д. Толстолуцкая. Модернизированный компактный электростатический ускоритель на 2 МэВ // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Техника физического эксперимента»*. 1985, в. 1(22), с. 12-17.

Статья поступила в редакцию 12.12.2013 г.

## ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД ТА ТОВЩИНИ ПОКРИТТІВ ДЛЯ ЗАХИСТУ СПЛАВУ Zr1Nb ВІД НАСИЧЕННЯ ВОДНЕМ

Г.Д. Толстолуцька, І.Є. Копанець, В.В. Ружницький, В.А. Білоус, А.В. Нікітін

Із застосуванням зворотного резерфордівського розсіювання визначені товщини і композиційний склад плазмових покриттів на сплаві Zr +1%Nb, отриманих за різного тиску азоту в розрядній камері. Методом ядерних реакцій виміряні просторово-концентраційні розподіли дейтерію у вихідному сплаві цирконію та в сплаві з покриттями після насичення їх з газової фази при температурі 300 °С ( $P_{D_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.,  $t = 120$  хв) або іонною імплантацією.

## COMPOSITION AND THICKNESS OF COATINGS FOR PROTECTION OF Zr1Nb ALLOY AGAINST HYDROGEN PENETRATION

G.D. Tolstolutska, I.E. Kopanets, V.V. Ruzhnytskyi, V.A. Belous, A.V. Nikitin

The Rutherford backscattering was used to determine thickness and composition of the plasma coatings on the alloy Zr +1%Nb, obtained at different nitrogen pressure in the discharge chamber. By the method of nuclear reactions were measured depth distribution of the deuterium concentration in the initial zirconium alloy and alloy with coatings after saturation in the gas phase at a temperature of 300 °C ( $P_{D_2} = 2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg,  $t = 120$  min) or by ion implantation.