

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ЭВОЛЮЦИИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 С ЗАЩИТНЫМИ ХРОМОВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ПРИ ВОДОРОДНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И ОБЛУЧЕНИИ

М.А. Кругляков¹⁾, В.Н. Кудияров¹⁾, Р.С. Лаптев¹⁾,
В.В. Углов²⁾, И.А. Иванов³⁾, М.В. Колобердин³⁾

¹⁾*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина 30, Томск 634050, Россия,
kruglyakov97@tpu.ru, kudiyarov@tpu.ru, laptevrs@tpu.ru*

²⁾*Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, uglov@bsu.by*

³⁾*Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, Алматы 050032, Казахстан,
i.ivanov@inp.kz, koloberdin@inp.kz*

Осаждение хромовых покрытий (Cr) на поверхности циркониевого сплава Э110 (Zr1%Nb) снижает скорость проникновения водорода и замедляют его диффузию в объем сплава, что приводит к равномерному распределению водорода в объеме материала – повышение устойчивости к водородному охрупчиванию. Осаджение Cr на поверхность сплава Zr1%Nb уменьшает толщину зоны повреждения на 15-20% при облучении Kr+. На поверхности хромового покрытия и на границе раздела хром-цирконий энергия связи водорода и дефектов в 1.5-2 раза выше, чем в объеме циркония. В циркониевом сплаве Zr1%Nb при газофазном наводороживании в диапазоне температур 350-550 °C происходит интенсивное формирование дефектов вследствие формирования водород-вакансационных комплексов при растворении водорода в цирконии и образования гидридов в сплаве. Формирование защитного хромового покрытия на поверхности циркониевого сплава Zr1%Nb приводит к снижению концентрации дефектов в результате газофазного наводороживания и облучения по сравнению со сплавом без покрытия.

Ключевые слова: Zr1%Nb; Cr; покрытия; ионы Kr; наводороживание; дефекты; позитронная аннигиляционная спектроскопия.

REGULARITIES OF STRUCTURAL-PHASE TRANSFORMATIONS AND EVOLUTION OF DEFECT STRUCTURE OF ZIRCONIUM ALLOY E110 WITH PROTECTIVE CHROMIUM COATINGS UNDER HYDROGEN INFLUENCE AND IRRADIATION

М.А. Кругляков¹⁾, В.Н. Кудиаров¹⁾, Р.С. Лаптев¹⁾,
В.В. Углов²⁾, И.А. Иванов³⁾, М.В. Колобердин³⁾

¹⁾*National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia,
kruglyakov97@tpu.ru, kudiyarov@tpu.ru, laptevrs@tpu.ru*

²⁾*Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, uglov@bsu.by*

³⁾*Institute of Nuclear Physics ME RK, 1 Ibrahimova Str., 050032 Almaty, Kazakhstan,
i.ivanov@inp.kz, koloberdin@inp.kz*

As a result of ex situ and in situ study of thermal and hydrogen impact processes, it was found that chromium coating on zirconium alloy Zr1%Nb contributes to the reduction of hydrogen absorption rate, which is 1.8 less compared to the material without protective coating. It is established that in the process of hydrogenation of zirconium alloy with chromium coating hydrogen diffuses into the volume of the material and is evenly distributed through the thickness of the sample which indicates the excellent protective qualities of this coating. A gradient of hydrogen distribution is observed in the volume of material without chromium coating after hydrogenation. It has been shown that the increase in hydrogen resistance of zirconium alloy with chromium coatings is in addition due to the presence of an incoherent interface and defects in its vicinity. Positron spectroscopy has shown that, in the case of chromium-coated zirconium materials after thermal treatment and hydrogenation, hydrogen is mainly localized at the Zr/Cr interface. Ex situ methods have determined that thermal and hydrogen impact results in the accumulation of

dislocation-type defects in zirconium alloy due to the formation of hydrides. In addition, the peculiarities of microstructure changes in Cr-coated Zr1%Nb alloy under high-temperature hydrogenation and Kr+ ion irradiation were investigated. A comprehensive analysis revealed that Cr coating reduces the thickness of the Kr+-radiation damage zone by 15–20% and decreases the density of radiation-induced defects compared to uncoated Zr1%Nb alloy. Moreover, Cr-coated samples exhibit a more uniform hydrogen distribution. According to first-principles calculations and positron annihilation spectroscopy, hydrogen-free dislocations predominate in the Cr-coated Zr1%Nb alloy after hydrogenation and irradiation. These findings emphasize the protective role of Cr coatings in mitigating radiation damage and hydrogen embrittlement in zirconium alloys.

Keywords: Zr1%Nb; Cr; Coating; Kr ions; hydrogenation; defects; positron annihilation spectroscopy.

Введение

Одной из наиболее важных областей исследования являются конструкционные материалы, в частности, циркониевый сплав Э110 (Zr1%Nb), являющийся материалом дистанционирующих решёток, заглушек, оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ). Данные элементы эксплуатируются в агрессивных условиях, в результате чего остро встает проблема водородного охрупчивания и радиационных повреждений. Для решения проблем активно используются хромовые покрытия, улучшающие эксплуатационные характеристики ТВЭЛОв, а также увеличивающие продолжительность топливной компании тепловыделяющих сборок (ТВС). Исходя из чего приоритетной задачей является изучить закономерности взаимодействия покрытых хромом циркониевых сплавов с водородом и под облучением. Решение данной задачи станет основой для разработки рекомендаций по улучшению эксплуатационных свойств конструкционных материалов ядерной энергетики.

Материалы и методы исследования

Нанесение хромового покрытия осуществлялось в научно-образовательном центре Б.П. Вейнберга Томского политехнического университета с использованием специально разработанной ионно-плазменной установки. Экспериментальная установка включает в себя вакуумную систему с криогенными и турбомолекулярными насосами, три системы магнетронного распыления с дисковыми мишениями.

Облучение ионами Kr⁺ до дозы 3 сна при комнатной температуре проводилось на циклотроне тяжелых ионов ДЦ-60 (Ка-

захстан).

Изучение взаимодействия с водородом образцов осуществлялось с применением управляемого газового реактора Gas Reaction Automated Machine (GRAM) с использованием оборудования комплекса при начальном давлении водорода в камере (2 атм.). Температура в камере в процессе насыщения изменялась в диапазоне 350–900 °C; скорость нагрева: 6 °C/мин.

Методы позитронной аннигиляционной спектрометрии (ПАС) были применены для анализа особенностей структурно-фазовых превращений и эволюции дефектной структуры в циркониевом сплаве Э110, а также при наличии хромового покрытия; в результате насыщения водородом из газовой фазы и последующего облучения высокоэнергетическими ионами Kr⁺. Исследования проводились с использованием комплекса (ПАС) с спектроскопическими модулями временного распределения аннигиляции позитронов (ВРАП) и доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ).

Для установления роли дефектов в изменении времени жизни позитронов в образцах циркониевого сплава Э110 до и после нанесения Cr-покрытий проведено теоретическое исследование из первых принципов электронной плотности в хроме и цирконии при наличии дефекта (вакансии). В рамках теории функционала электронной плотности методом проекционных присоединенных плоских волн, реализованным в пакете программ ABINIT.

Результаты и их обсуждение

Из сравнительного анализа микрофотографий поверхности циркониевого сплава

Zr1%Nb с Cr-покрытием и сделан вывод о том, что поверхность материала в результате облучения ионами Kr⁺ характеризуется наличием углублений. Поверхность сплава без Cr-покрытия характеризуется наличием многочисленных углублений в размерном диапазоне 2-15 мкм, а также наличием трещин. Поверхность сплава с Cr-покрытием не отличается наличием протяженных трещин, а также наличием явных/очевидных углублений.

Металлографические исследования по-перечного шлифа сплава после облучения до дозы 3 сна показали, что в светлом поле на глубине 20-25 мкм от поверхности наблюдаются участки, отличающиеся по контрастности от основной матрицы. Это говорит о том, что именно на эту глубину произошло облучение. Подтверждением этого является отсутствие ярко выраженной зеренной структуры на той же глубине в поляризованном свете, что связано с большим количеством дефектов вследствие облучения.

Металлографические исследования по-перечного шлифа образца, подверженного наводороживанию при 900 °C после облучения до дозы 3 сна показали, что при отсутствии покрытия, несмотря на наводороживание при температуре β-области, можно четко различить «дефектный» участок, образующийся при облучении ионами. Глубина участка составила 15-50 мкм. Экспериментально наблюдаемое увеличение времени жизни позитронов в облученных ионами криптона образцах циркониевого сплава Zr1%Nb как без хромового покрытия, так и с ним, обусловлено возникновением областей с пониженной электронной плотностью в результате образования дефектов, в том числе вакансий, при облучении. Так как энергия образования вакансий в хроме выше, чем в цирконии, то при поглощении одинаковой дозы излучения в хромовом покрытии произой-

дет формирование меньшего числа вакансий и покрытие дольше сохранит свою структурную целостность. Кроме того, за счет стока и рекомбинации дефектов на некогерентной границе раздела хром-цирконий еще сильнее повышается радиационная стойкость циркониевого сплава Zr1%Nb с хромовыми покрытиями.

Заключение

Установлены закономерности сорбции и десорбции водорода, а также микроструктурных изменений под облучением циркониевого сплава Э110 в исходном состоянии и с хромовым покрытием. Продемонстрирован потенциал применения и разработаны методические рекомендации по нанесению хромовых покрытий, описан механизм повышения водородостойкости и радиационной стойкости сплава Э110 с покрытиями. Нанесение защитных хромовых покрытий с плотной микроструктурой на поверхность сплава методом магнетронного распыления с охлаждаемой мишенью приводит к снижению скорости сорбции водорода в 1.5-2 раза в диапазоне температур от 360 до 900 °C, а также уменьшению концентрации дефектов и зоны радиационных повреждений на 15-20% при облучении за счет барьерных свойств, которые обусловлены накоплением водорода и радиационных дефектов вблизи границы раздела хром-цирконий, а также на поверхности хромового покрытия и на границе раздела, энергия связи водорода и дефектов на которых в 1.5-2 раза выше, чем в объеме циркония, что в свою очередь приводит к равномерному распределению водорода и дефектов по объему циркониевого сплава, тем самым повышая его устойчивость к водородному и радиационному окрупчиванию.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука» (научный проект № FSWW-2023-0005).