

Исследование структуры и свойств

Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-8-32-37>

КОНТРОЛЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДОРОДА НИКЕЛЕВЫМИ ПЛЕНКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПРИ ВАКУУМНО-МАГНЕТРОННОМ НАПЫЛЕНИИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА, МЕТОДОМ ТЕРМОЭДС

© **Виталий Васильевич Ларионов***, Сюй Шупэн,
Виктор Николаевич Кудияров

Национальный исследовательский томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30;

*e-mail: lvv@tpu.ru

*Статья поступила 8 апреля 2020 г. Поступила после доработки 18 мая 2020 г.
Принята к публикации 27 мая 2020 г.*

Для защиты материалов из циркониевых сплавов от водорода часто используют никелевые пленки, формируемые на поверхности изделий. Адсорбция водорода проходит быстрее на никеле, поскольку последний активно с ним взаимодействует. Адсорбируя водород, никель окисляется и образует защитную пленку. Цель данной работы — разработка метода контроля поглощения водорода никелевыми пленками при вакуумно-магнетронном напылении и наводороживании с помощью определения термоЭДС. Циркониевый сплав Э110 насыщали водородом при температуре 350 °С и давлении 2 атм. из газовой фазы. Нанесение покрытия осуществляли на специализированной установке «Радуга спектр». Показано, что наличие никелевой пленки существенным образом влияет на проникновение водорода в сплав. Покрытие толщиной более 2 мкм, нанесенное магнетронным напылением на поверхность циркониевого сплава с 1 % Nb, защищает сплав от проникновения водорода практически полностью. При этом величина термоЭДС зависит от концентрации водорода в материале и толщины пленки. Приведены анализ ширины гистерезиса температурной петли термоЭДС и способ определения эффективной энергии активации проводимости наводороженного материала с пленкой никеля. Полученные результаты могут быть использованы при оценке концентрации водорода в материале и, соответственно, при его коррозионной защите.

Ключевые слова: цирконий; никелевые пленки; водород; магнетронное напыление; термоЭДС.

CONTROL OF HYDROGEN ABSORPTION BY NICKEL FILMS OBTAINED UPON MAGNETIC SPRAYING OF ZIRCONIUM ALLOY USING THE THERMOEMF METHOD

© **Vitaliy V. Larionov***, Xu Shupeng, **Victor N. Kudiyarov**

National Research Tomsk Polytechnic University, 30, prosp. Lenina, Tomsk, 634050, Russia; *e-mail: lvv@tpu.ru

Received April 8, 2020. Revised May 18, 2020. Accepted May 27, 2020.

Nickel films formed on the surface of zirconium alloys are often used to protect materials against hydrogen penetration. Hydrogen adsorption on nickel is faster since the latter actively interacts with hydrogen, oxidizes and forms a protective film. The goal of the study is to develop a method providing control of hydrogen absorption by nickel films during vacuum-magnetron sputtering and hydrogenation via measuring thermoEMF. Zirconium alloy E110 was saturated from the gas phase with hydrogen at a temperature of 350°C and a pressure of 2 atm. A specialized Rainbow Spectrum unit was used for coating. It is shown that a nickel film present on the surface significantly affects the hydrogen penetration into the alloy. A coating with a thickness of more than 2 μm deposited by magnetron sputtering on the surface of a zirconium alloy with 1% Nb, almost completely protects the alloy against hydrogen penetration. The magnitude of thermoemf depends on the hydrogen concentration in the zirconium alloy and film thickness. An analysis of the hysteresis width of the thermoEMF temperature loop and a method for determining the effective

activation energy of the conductivity of a hydrogenated material coated with a nickel film are presented. The results of the study can be used in assessing the hydrogen concentration and, hence, corrosion protection of the material.

Keywords: zirconium; nickel; hydrogen; FEM; thermoEMF; magnetron.

Введение

Аккумуляция водорода при эксплуатации изделий из циркония приводит к охрупчиванию материала и последующей деградации его механических свойств [1 – 6, 8, 9]. Для повышения водородной стойкости поверхность изделий специальным образом обрабатывают, формируя на ней защитное покрытие. Так, воздействие на поверхность циркониевых сплавов ионами (ионная имплантация) и электронными пучками существенно (в 2 – 3 раза) уменьшает проникновение в материал водорода по сравнению с необработанными образцами [6, 8 – 13]. Недостаток подобных способов — непродолжительность защитного действия образующихся после облучения электронами оксидных пленок, которые при взаимодействии с водородом растворяются [7, 11, 14]. Время растворения оксидного слоя зависит от температуры и уменьшается с ее ростом.

Другой способ защиты — напыление пучками электронов и ионов различных металлов [14 – 18]. Перспективно применение, например, нитрида титана TiN, осажденного вакуумным ионно-плазменным способом [15, 21 – 23].

При использовании для защиты циркониевого сплава никелевых пленок водород проникает в покрытие и сплав в процессе адсорбции. При этом количество адсорбированного водорода уменьшается с повышением температуры, оно также зависит от чистоты, структуры, состояния, вида термообработки и наличия напряжений в никеле [7]. Формируемая на поверхности никеля тонкая оксидная пленка дополнительно защищает от окисления [3, 6, 7].

Степень взаимодействия водорода с циркониевым сплавом в процессе его изготовления (после радиационного воздействия и напыления) и эксплуатации можно оценить по величине термоЭДС [24, 25]. При этом можно получить информацию не только о роли дефектов, но и механизме их образования.

Цель работы — разработка метода контроля поглощения водорода никелевыми пленками при вакуумно-магнетронном напылении и наводороживании из газовой фазы с помощью определения термоЭДС.

Материалы, методика, оборудование

Исследовали плоские образцы циркониевого сплава Э110 (Zr — 98,8 % масс., Nb — 1, примеси кислорода, азота, марганца, алюминия — менее

0,005 % масс. каждый) размером $20 \times 20 \times 0,5$ мм. Поверхность образцов, которые вырезали из листа сплава методом электроискровой резки, механически шлифовали. Снятие поверхностных напряжений и устранение дефектов осуществляли путем отжига в вакууме при температуре 580 °C в течение 180 мин. Использовали вакуумный дуговой испаритель с коаксиальным плазменным фильтром [26, 27].

Никелевое покрытие на циркониевый сплав наносили с помощью установки «Радуга спектр» [16, 17]. Процесс осаждения никеля схематически представлен на рис. 1. Предварительно образцы полировали наждачной бумагой до шероховатости 0,1 мкм, затем подвергали ионной бомбардировке в аргонной плазме тлеющего разряда (1500 В) в течение 5 мин. Толщину никелевой пленки измеряли на приборе Calotest CAT-S-0000 методом шарового истирания. Прочность сцепления покрытия повышали с помощью электродугового разряда.

Образцы фиксировали в специальном держателе, расположенном в вакуумной камере (см. рис. 1). Предельное остаточное давление в камере составляло $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па. Нанесение никеля (99,99 % чистоты) осуществляли методом реактивного магнетронного распыления. Параметры магнетронного осаждения никеля и ионной очистки поверхности образцов приведены в таблице.

Насыщение образцов водородом проводили из газовой среды (давление водорода в камере — 0,6 – 2 атм.) при температуре 350 – 600 °C в течение 60 мин на автоматизированном комплексе

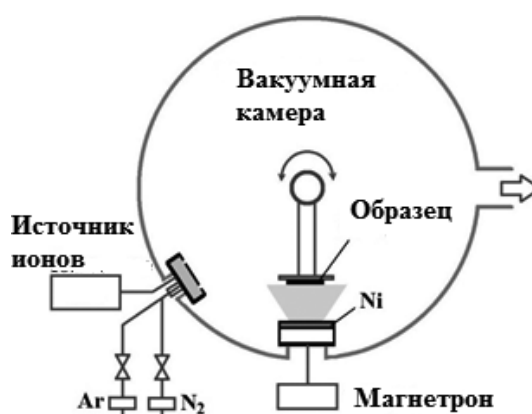


Рис. 1. Схема нанесения покрытий на образцы циркониевого сплава

Fig. 1. Diagram of coating application to the samples of zirconium alloy

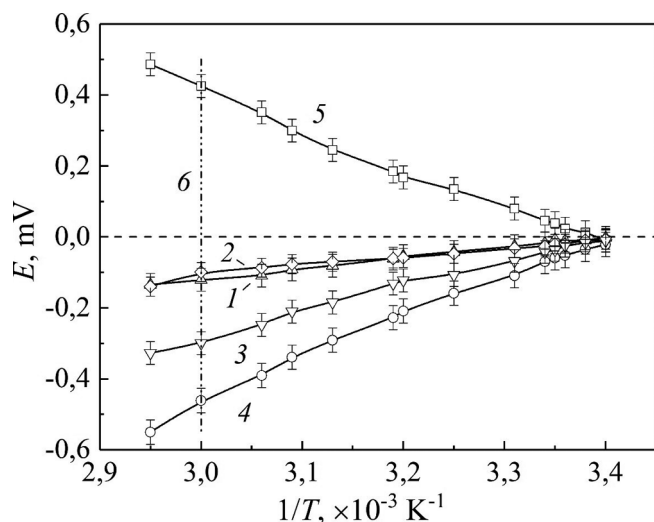


Рис. 2. Зависимости E от $1/T$ при $C_H = 2$ (1), 1,07 (2), 0 (3), 0,07 (4), 1,5 (5) % масс. (6 — изотерма 50 °C)

Fig. 2. Dependence of thermoemf E on the inverse temperature $1/T$ for different hydrogen concentration in the sample of zirconium alloy $C_H = 2$ (1), 1.07 (2), 0 (3), 0.07 (4), 1.5 wt.% (5) (6 — isotherm 50 °C)

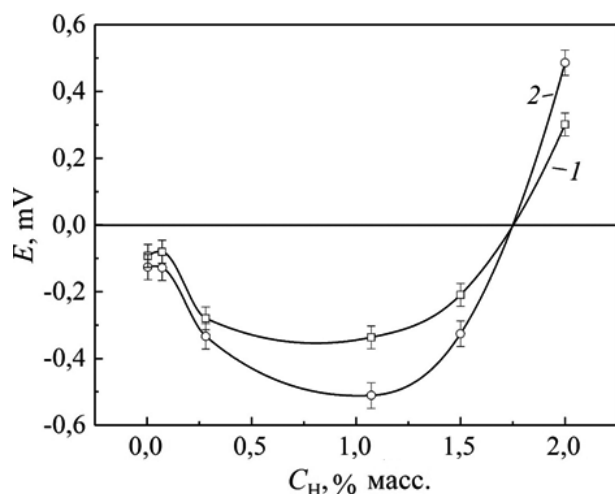


Рис. 3. Зависимости E от C_H при температуре 50 (1) и 60 °C (2)

Fig. 3. Dependence of thermoemf E on the hydrogen concentration C_H at a temperature of 50 (1) and 60 °C (2)

Gas Reaction Controller LPB. Концентрацию водорода определяли с использованием анализато-

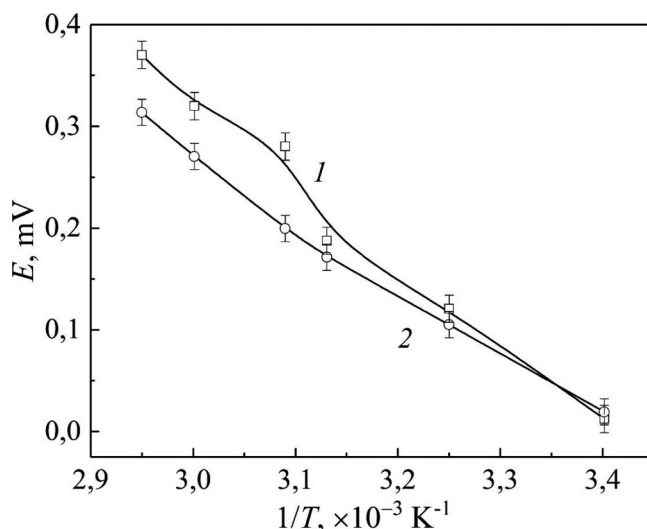


Рис. 4. Зависимости E от $1/T$ для исходного (1) и обработанного (2) образцов

Fig. 4. Dependence of E on the inverse temperature $1/T$ for initial (1) and treated (2) samples

ра RHEN602 (LECO), сорбцию исследовали методом Сиверса [6, 19].

После нанесения покрытия и наводороживания на образцы воздействовали электрическим разрядом (мощность — 20 – 45 Вт). Величину термоЭДС измеряли с помощью зонда из золота (площадь — 1 мм²) дифференциальным методом относительно эталонного медного образца, что обеспечивало высокую чувствительность и минимальные погрешности. Исследуемый и эталонный образцы соединялись массивным медным блоком, который нагревали. Для каждого образца проводили по 5 измерений с поворотом его на 180° для исключения возможных неоднородностей структуры по площади. Погрешность вследствие температурных колебаний не превышала 5 % [24].

Обсуждение результатов

На рис. 2 и 3 для толщины никелевой пленки 1,54 мкм приведены зависимости величины термоЭДС E от обратной температуры $1/T$ и концентрации водорода C_H в сплаве. Видно, что с ростом C_H и при повышении температуры (с 50 до 60 °C)

Параметры ионной очистки поверхности образцов и осаждения никеля

Parameters of the sputtered cleaning of the sample surface and nickel film deposition

Рабочий газ	Потенциал смещения, В	Мощность, Вт	Ток, А	Давление газа, Па	Время напыления, мин
Ионная чистка					
Ar	1800 – 2000	400	0,2	0,06	3
Магнетронное распыление					
Ar	510 – 520	2000	3,5	0,12	10 – 50

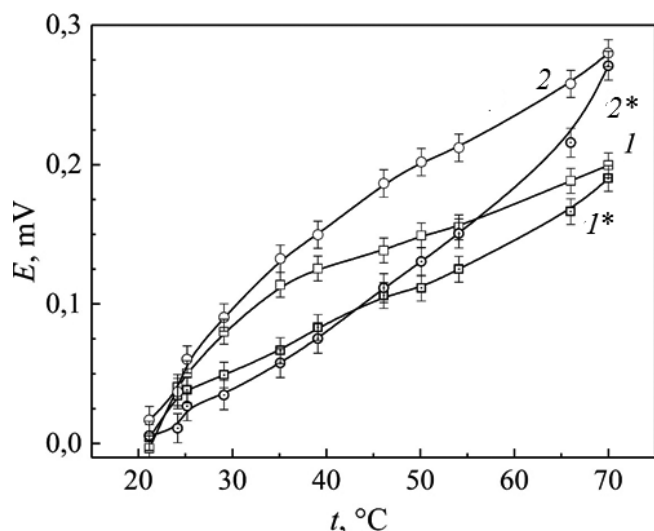


Рис. 5. Температурные зависимости E для исходного (1, 1*) и обработанного плазмой тлеющего разряда (2, 2*) образцов при их нагреве и охлаждении соответственно

Fig. 5. Temperature dependences of E for initial (1, 1*) and treated by glow discharge plasma (2, 2*) samples upon their heating and cooling, respectively

происходит смена знака E и наблюдается инверсия термоЭДС.

Изменение термоЭДС при обработке поверхности циркониевого сплава плазмой тлеющего разряда представлено на рис. 4 ($C_H = 1,76\%$ масс.).

Отметим, что тангенс угла наклона кривых $\Delta E / \Delta(1/T)$ определяет величину эффективной энергии активации электронов. Обработка поверхности плазмой тлеющего разряда незначительно уменьшает энергию активации и слабо влияет на сорбционную (по отношению к водороду) способность сплава.

Температурный гистерезис термоЭДС для исходного и обработанного плазмой тлеющего разряда образцов приведен на рис. 5 ($C_H = 0,51\%$ масс.). Видно, что ширина петли гистерезиса меняется в зависимости от обработки поверхности циркониевого сплава. Кроме того, установили, что на ширину петли температурного гистерезиса E влияет концентрация водорода C_H .

Известно, что в никеле водород растворяется в ионизированном состоянии в отличие от циркония, в котором происходит преимущественное образование гидридов [3]. С ростом температуры растворимость водорода в никеле повышается, а при ее понижении наблюдается выделение водорода.

Увеличение толщины покрытия приводит к уменьшению скорости поглощения водорода. Так, для образца без покрытия скорость составила $12 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, при толщине пленки

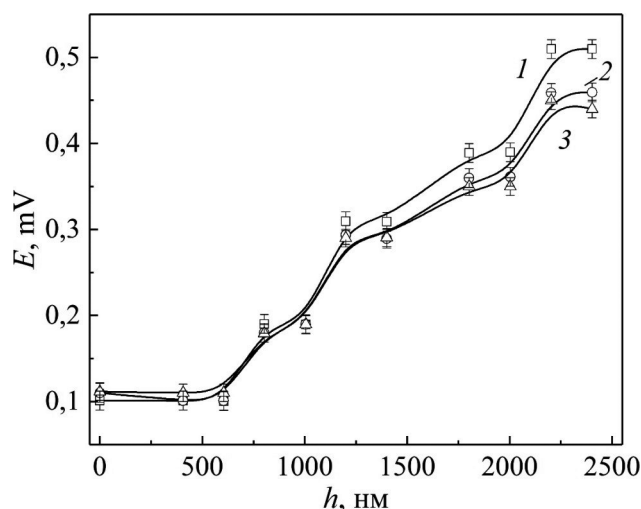


Рис. 6. Зависимости E от толщины покрытия h при силе прижатия зонда к образцу 0,3 (1), 0,2 (2) и 0 Н (3)

Fig. 6. Dependence of E on the coating thickness h for the force of the probe pressing to the sample 0.3 (1), 0.2 (2), and 0 N (3)

0,54 мкм — $9,6 \cdot 10^{-3}$, при 2,04 мкм — $0,032 \times 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$.

Влияние толщины покрытия на величину термоЭДС в условиях различной нагрузки на зонд приведено на рис. 6 ($C_H = 1,07\%$ масс.). Наблюдаемый ступенчатый характер кривых, возможно, связан с «прыжковой» проводимостью в образцах с покрытием. Можно предположить, что пленка создает своеобразный запирающий потенциал для образования водородной атмосферы в слое основного металла. При этом меняется плотность электронных состояний на границе Zr – Ni, которая также зависит от концентрации водорода.

Поскольку исследуемый сплав можно отнести к переходным металлам, для термоЭДС использовали следующую формулу:

$$E = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3|e|} \left[\frac{1}{N_d} \frac{\partial N_d}{\partial \varepsilon} - \frac{1}{F} \frac{\partial F}{\partial E} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \quad (1)$$

где k_B — постоянная Больцмана; T — температура; e , ε — заряд и энергия электрона; N_d — плотность электронных состояний в d -зоне; F — площадь поверхности Ферми; ε_F — энергия Ферми.

При внедрении водорода изменение E в основном определяется $\partial N_d / \partial \varepsilon$. Величина $\partial N_d / \partial \varepsilon$ зависит от плотности электронных состояний в d -зоне и с приближением уровня Ферми к верхней границе зоны становится отрицательной. Возможно, $\partial F / \partial E$ играет решающую роль при внедрении водорода в систему Zr – Ni, что, по-видимому, приводит к смене знака термоЭДС в условиях критического насыщения сплава водородом.

В области температур, при которых проводимость меняется по активационному закону, температурная зависимость термоЭДС описывается выражением

$$E = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_s}{kT} + A \right), \quad (2)$$

где A — кинетический параметр, не зависящий от температуры; E_s — эффективная энергия активации проводимости электронов.

Таким образом, по экспериментально измеренной термоЭДС можно определить проводимость материала и тем самым оперативно оценить концентрацию водорода в нем.

Заключение

Проведенные исследования показали, что с увеличением толщины никелевого покрытия циркониевого сплава Э110, нанесенного способом вакуумно-магнетронного напыления, меняется величина термоЭДС (пленка толщиной более 2 мкм защищает сплав от проникновения водорода практически полностью). Определяя проводимость материала по измеренным значениям термоЭДС, можно осуществлять контроль критического содержания водорода в изделии и, соответственно, степени его охрупчивания. При этом необходимо учитывать, что обработка поверхности напыленного материала плазмой тлеющего разряда незначительно влияет на проницаемость водорода и величину термоЭДС.

Благодарности

Работа выполнена с использованием научного оборудования центра коллективного использования ТПУ.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Pick M. A., Sonnenberg K. A. Model for atomic hydrogen-metal interactions — application to recycling, recombination and permeation / *J. Nucl. Mater.* 1985. Vol. 131. N 2 – 3. P. 208 – 220. DOI: 10.1016/0022-3115(85)90459-3.
2. Serra E., Benamati G., Ogorodnikova O. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials / *J. Nucl. Mater.* 1998. Vol. 255. N 2 – 3. P. 105 – 115. DOI: 10.1016/S0022-3115(98)00038-5.
3. Puls M. P. The effect of hydrogen and hydrides on the integrity of zirconium alloy components: delayed hydride cracking. — London: Springer Science & Business Media, 1991.
4. Choudhuri G., Mukherjee P., Gayathri N., Kain V., Kumar M., Srivastava D., Basu S., Mukherjee D., Dey G. Effect of heavy ion irradiation and $\alpha + \beta$ phase heat treatment on oxide of Zr – 2.5 Nb pressure tube material / *J. Nucl. Mater.* 2017. Vol. 489. P. 22 – 32. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.03.032.
5. Wang F., Li R., Ding C., Wan J., Yu R., Wang Z. Effect of catalytic Ni coating with different depositing time on the hydrogen storage properties of ZrCo alloy / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41. N 39. P. 17421 – 17432. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.077.
6. Chernov I., Ivanova S., Krening M., Koval N., Larionov V., Lider A., Pushilina N., Stepanova E., Stepanova O., Cherdantsev Y. Properties and structural state of the surface layer in a zirconium alloy modified by a pulsed electron beam and saturated by hydrogen / *Tech. Phys.* 2012. Vol. 57. N 3. P. 392 – 398. DOI: 10.1134/S1063784212030024.
7. Chernov I. P., Pushilina N. S., Berezneeva E. V., Lider A. M., Ivanova S. V. Influence of hydrogen on the properties of Zr – 1% Nb alloy modified by a pulsed electron beam / *Tech. Phys.* 2013. Vol. 58. P. 1280 – 1283. DOI: 10.1134/S1063784213090107.
8. Kudiiarov V. N., Larionov V. V., Tyurin Y. I. Mechanical property testing of hydrogenated zirconium irradiated with electrons / *Metals.* 2018. Vol. 207. N 8(4); DOI: 10.3390/met8040207.
9. Gao B., Hao S., Zou J., Wu W., Tu G., Dong C. Effect of high current pulsed electron beam treatment on surface microstructure and wear and corrosion resistance of an AZ91HP magnesium alloy / *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. N 14. P. 6297 – 6303. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.036.
10. Herlach D., Kottler C., Wider T., Maier K. Hydrogen embrittlement of metals / *Phys. B Condens. Matter.* 2000. Vol. 289 – 290. P. 443 – 446. DOI: 10.1016/S0921-4526(00)00431-2.
11. Dong C., Wu A., Hao S., Zou J., Liu Z., Zhong P., Zhang A., Xu T., Chen J., Xu J., Liu Q., Zhou Z. Surface treatment by high current pulsed electron beam / *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 163 – 164. P. 620 – 624. DOI: 10.1016/S0257-8972(02)00657-6.
12. Proskurovsky D. I., Rotshtein V. P., Ozur G. E., Ivanov Y. F., Markov A. B. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams / *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 125. N 1 – 3. P. 49 – 56. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00604-0.
13. Zhang L., Nikitenkov N., Sutygina A., Kashkarov E., Sypchenko V., Babihina M. Hydrogen-Permeability of Titanium-Nitride (TiN) Coatings Obtained via the Plasma-Immersion Ion Implantation of Titanium and TiN Vacuum-Arc Deposition on Zr – 1% Nb Alloy / *J. Surf. Invest. X-Ray. Synchrotron Neutron Tech.* 2018. Vol. 12. N 4. P. 705 – 709. DOI: 10.1134/S1027451018040080.
14. Li E. V., Koteneva M. V., Nikulin S. A., Rozhnov A. B., Belov V. A. Structure and fracture of zirconium alloys after oxidation under various conditions / *Met. Sci. Heat Treat.* 2015. Vol. 57. N 3 – 4. P. 215 – 221. DOI: 10.1007/s11041-015-9864-8.
15. Muboyadzhyan S. A., Lutsenko A. N., Aleksandrov D. A., Gorlov D. S., Zhuravleva P. L. Investigation of the properties of nanolayer erosion-resistant coatings based on metal carbides and nitrides / *Metally.* 2011. N 4. P. 91 – 96 [in Russian].
16. Cheng H., Deng X., Li S., Chen W., Chen D., Yang K. Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32. N 14. P. 3046 – 3053. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.01.010.
17. Rotshtein V., Ivanov Y., Markov A., Proskurovsky D., Karlik K., Oskomov K., Uglov B., Kuleshov A., Novitskaya M., Dub S., Pauleau Y., Shulepov I. Surface alloying of stainless steel 316 with copper using pulsed electron-beam melting of film-substrate system / *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. N 22 – 23. P. 6378 – 6383. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.11.007.
18. Begrambekov L. B., Evsin A. E., Grunin A. V., et al. Irradiation with hydrogen atoms and ions as an accelerated hydrogenation test of zirconium alloys and protective coatings / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. Vol. 44. N 31. P. 17154 – 17162. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.198.
19. Voskuilen T., Zheng Y., Pourpoint T. Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. Vol. 35. N 19. P. 10387 – 10395. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.169.
20. Kashkarov E. B., Nikitenkov N. N., Sutygina A. N., Bezmaternykh A. O., Kudiiarov V. N., Syrtanov M. S., Pryamushko T. S. Hydrogenation behavior of Ti-implanted Zr-1Nb alloy with TiN films deposited using filtered vacuum arc and

- magnetron sputtering / Appl. Surf. Sc. 2018. Vol. 432. P. 207 – 213. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.04.035.
21. **Dombrovskya M. A., Lisienko D. G., Shafar O. Y.** Determination of hafnium in zirconium materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 56 – 59. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-56-59 [in Russian].
22. **Plikhunov V. V., Grigorovich K. V., Petrov L. M., Arsenkin A. M., Sprygni G. S., Khimyuk Y. Y., Demin K. Y., Semenov V. D.** The use of the method of atomic emission spectrometry with a glow discharge for the quantitative layer-by-layer analysis of steel 12X18H10T after the technological impact of argon plasma flows / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 3. P. 5 – 11 [in Russian].
23. **Abramov N. F., Bezrukov A. V., Volpyan O. D., Rim Y. A.** Effect of power supply of a magnetron sputtering system on the properties of deposited TiO₂ films / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 4. P. 31 – 37 [in Russian].
24. **Lider A. M., Larionov V. V., Syrtanov M. S.** Hydrogen concentration measurements at titanium layers by means of thermo-EMF / Key Eng. Mater. 2016. Vol. 683. P. 199 – 202. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.199.
25. **Askhatov A., Larionov V., Kudiyaarov V.** Analysis of hydrogenated zirconium alloys irradiated with gamma-rays / In: MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 102. P. 1003 – 1006. DOI: 10.1051/mateconf/201710201003.
26. **Sanders D., Anders A.** Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium / Surf. Coat. Tech. 2000. Vol. 133 – 134. P. 78 – 90. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00879-3.
27. **Ryabchikov A. I., Stepanov I. B.** Equipment and methods for hybrid technologies of ion beam and plasma surface materials modification / Surf. Coat. Tech. 2009. Vol. 203. N 17 – 18. P. 2784 – 2787. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.126.