

Применение плазменно-ионных покрытий для получения антикоррозионного барьера на деталях ядерного реактора

Автоторожный институт при ДонНГУ, г. Горловка

Даны результаты расчетов поверхностной энергии, энергии адгезии однокомпонентных и многокомпонентных материалов, а также энергии адгезии многослойных материалов, перспективных для изготовления элементов жидкометаллических бланкетов термоядерных реакторов.

Дан анализ влияния соотношения компонентов сплава V-nCr-mTi, являющегося основой литий-ванадиевого и литий-свинцового бланкетов ядерных реакторов на величину адгезионного взаимодействия.

Ключевые слова: плазменно-ионные покрытия, адгезия, жидко-металлический бланкет.

Введение

Отсутствие технологии получения электроизоляционного (антикоррозионного) барьера на границе жидкий металл - конструкционный материал не позволяет обеспечить создание жидкометаллического бланкета термоядерного реактора, отвечающего современным требованиям по безопасности и ресурсу.

В настоящее время в качестве конструкционного материала литиево-ванадиевого и литиево-свинцовых бланкетов используются сплавы V- (4-5) Cr- (4-5) Ti и EURO FER – 97, а из электроизоляционных материалов нитрид алюминия (AlN), окись иттрия (Y_2O_3) и окись эрбия (Er_2O_3) для первого бланкета и оксида алюминия или карбида вольфрама для второго.

Для обеспечения требуемой адгезии между конструкционными и электроизоляционными материалами можно использовать чистые металлы молибден и хром.

К сожалению, еще не рассматривались варианты других соединений для покрытий и других чистых металлов для промежуточного слоя. Все это говорит об актуальности проводимых исследований.

Работа выполнялась в рамках программы Министерства образования и науки Украины «Новые и ресурсосберегающие технологии в энергетике, промышленности и агропромышленном комплексе» (подсекция 13 «Аэрокосмическая техника и транспорт») и по темам: «Создание физико-технических основ повышения качества материалов аэрокосмических конструкций» и «Разработка технологических основ интегрирования технологий плазменно-ионной обработки деталей аэрокосмической техники», «Концепция создания наноструктур, нано- и традиционных покрытий с ростом влияния адгезии на эффективность и работоспособность деталей АТ, АД и РИ», хозяйственных работ и договоров о сотрудничестве.

Теоретическое обоснование проводимых исследований

Расчеты энергии адгезии проводились с применением моделей, представленных в работе [1], а также получены значения электроотрицательностей для материалов, разности электроотрицательностей для контактирующих материалов, а также представлены рейтинги по возрастанию энергии адгезии и разности электроотрицательностей.

Таблица 1

Энергия адгезии и электроотрицательность индивидуальных материалов
и рейтинг по этим величинам

№	Материал	ЭО	Рейтинг	E, Па	χ	Γ	Ra, м	Wp, Дж/м ²	Рейтинг	Wp, Дж/м ²	Рейтинг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	V	1,63	17	1,70E+11	0,36	6,25E+10	1,52E-10	1,36	10	1,52	10
2	Cr	1,66	18	2,87E+11	0,21	1,19E+11	1,25E-10	2,30	14	2,37	13
3	Ti	1,62	16	1,03E+11	0,2	4,29E+10	1,46E-10	0,82	5	1,00	7
4	Mo	2,16	26	3,3E+11	0,31	1,26E+11	1,36E-10	2,64	14	2,74	13
5	Nb	1,6	14	1,25E+11	0,39	4,50E+10	1,41E-10	1,00	8	1,01	8
6	Ni	1,91	25	2,2E+11	0,35	8,15E+10	1,24E-10	1,76	13	1,62	12
7	Pb	2,20	27	1,6E+09	0,45	5,52E+08	1,75E-10	0,01	1	0,02	1
8	W	2,36	30	3,75E+11	0,3	1,44E+11	1,37E-10	3,00	15	3,16	14
9	Ta	1,5	11	1,9E+11	0,35	7,04E+10	1,43E-10	1,52	11	1,61	11
10	Al	1,61	15	7E+10	0,33	2,63E+10	1,43E-10	0,56	4	0,60	4
11	Be	1,57	12	3E+11	0,03	1,46E+11	1,13E-10	2,40	14	2,63	13
12	Os	2,2	27	5,57E+11	0,28	2,18E+11	1,34E-10	4,46	17	4,66	17
13	Ir	2,20	27	5,55E+11	0,28	2,17E+11	1,35E-10	4,44	17	4,68	17
14	Co	1,88	23	2,06E+11	0,32	7,80E+10	1,25E-10	1,65	13	1,56	11
15	Au	2,54	31	8E+10	0,4	2,86E+10	1,44E-10	0,64	5	0,66	5
16	Cu	1,90	24	1,2E+11	0,38	4,35E+10	1,28E-10	0,96	7	0,89	6
17	Fe	1,83	22	2E+11	0,28	7,81E+10	1,26E-10	1,60	12	1,58	11
18	AlN	1,43	10	3,08E+11	0,25	1,23E+11	1,43E-10	2,46	14	2,82	14
19	Y2O3	2,22	29	1,32E+11	0,27	5,20E+10	1,8E-10	1,06	9	1,50	9
20	Er2O3	2,2	28	2,5E+11	0,25	1,00E+11	2,7E-10	2,00	14	4,32	15
21	SiC	0,65	3	5E+11	0,45	1,72E+11	1,17E-10	4,00	17	3,23	14
22	Al2O3	1,83	22	3E+11	0,21	1,24E+11	1,43E-10	2,40	14	2,84	13
23	EF97	-	-	1,6E+11	0,31	6,11E+10		1,28	10		
24	HfN	1,74	21	2,75E+11	0,28	1,07E+11	1,57E-10	2,20	14	2,70	14
25	ZrN	1,71	19	3,9E+11	0,25	1,56E+11	1,57E-10	3,12	15	3,92	15
26	TiN	1,5	11	4,31E+11	0,25	1,72E+11	1,46E-10	3,45	16	4,02	15
27	0,5AlN+ 0,5HfN	1,585	13	2,92E+11	0,27	1,15E+11	1,57E-10	2,33	14	2,89	13
28	0,2HfN+ 0,8ZrN	1,716	20	3,67E+11	0,26	1,46E+11	1,57E-10	2,94	15	3,67	14
29	TiO2	1,9	24	2,78E+11	0,25	1,11E+11	1,46E-10	2,22	14	2,59	13
30	BN	1	8	8,1E+11	0,18	3,43E+11	7E-11	6,48	18	3,84	15
31	Li+V	2,61	32	7,95E+10	0,34	2,96E+10	1,31E-10	0,64	4	0,62	4
32	Li+Pb	3,18	33	2E+10	0,36	7,32E+09	1,75E-10	0,16	3	0,21	3
33	0,25TiB2+ 0,75ZrB2	0,6575	4	4,5E+11	0,31	1,72E+11	1,57E-10	3,60	16	4,31	15
34	TiSi2	0,36	1	3,55E+11	6,24	2,45E+10	1,17E-10	2,84	15	0,46	4
35	TiC	1,01	9	4,57E+11	0,18	1,94E+11	1,46E-10	3,66	16	4,53	16
36	Li	0,98	7	1,18E+10	0,34	4,42E+09	1,52E-10	0,09	9	0,11	9
37	V	1,63	17	1,47E+11	0,35	5,45E+10	1,31E-10	1,18	5	1,14	8
38	Pb	2,20	27	2,81E+10	0,39	1,01E+10	1,75E-10	0,22	4	0,28	4
39	TiB2	0,5	2	5,41E+11	0,28	2,11E+11	1,46E-10	4,32	17	4,93	16
40	ZrB2	0,71	5	4,2E+11	0,32	1,59E+11	1,57E-10	3,36	16	4,00	15
41	HfB2	0,74	6	5,1E+11	0,12	2,28E+11	1,57E-10	4,08	17	5,73	17
42	AlN	1,43	10	3,08E+11	0,25	1,23E+11	1,43E-10	2,46	14	2,82	12

Результаты расчетов и их обсуждение

Были проведены расчеты энергии адгезии для чистых металлов и соединений, даны значения их электроотрицательностей и рейтинги материалов по этим характеристикам. Результаты представлены в табл. 1. Проводилось сравнение рейтингов по этим величинам с целью оценки возможности априорной оценки адгезии по величине электроотрицательности.

Анализ результатов показал, что для химических соединений и чистых металлов расчетные значения адгезии по рассмотренным методикам близки по значениям, но не всегда коррелируют с электроотрицательностью, но для грубых оценок энергии адгезионных материалов можно использовать. Энергия адгезионного взаимодействия $0,5\text{Li}+0,5\text{V}$ с теми же, что и в табл. 1 материалами и разность их электроотрицательностей, а также рейтинги по этим величинам представлены в табл. 2.

Таблица 2

Энергии адгезии пары $\text{Li}+\text{V}$ – чистые металлы и химические соединения и разность электроотрицательностей для них, а также рейтинги по этим величинам

№	Материал 1	Рейтинг	χ	Материал 2	$W_p(1)$	$W_p(2)$	$k(1)$	$k(2)$	$W_p(1-2)$	Рейтинг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	V	9	0,325	Li+V	1,36	0,64	0,56	0,52	1,78	7
2	Cr	10	0,355		2,30	0,64	0,27	0,52	1,35	8
3	Ti	4	0,235		0,82	0,64	0,25	0,52	1,18	6
4	Mo	18	0,855		2,64	0,64	0,45	0,52	1,87	13
5	Nb	7	0,295		1,00	0,64	0,64	0,52	1,61	11
6	Ni	16	0,605		1,76	0,64	0,54	0,52	1,90	14
7	Pb	21	1,025		0,01	0,64	0,82	0,52	0,03	1
8	W	21	1,055		3,00	0,64	0,43	0,52	1,84	13
9	Ta	2	0,195		1,52	0,64	0,54	0,52	1,82	13
10	Al	8	0,305		0,56	0,64	0,49	0,52	1,19	6
11	Be	5	0,265		2,40	0,64	0,03	0,52	0,71	4
12	Os	18	0,895		4,46	0,54	0,39	0,52	1,79	12
13	Ir	18	0,895		4,44	0,64	0,39	0,52	1,79	12
14	Co	14	0,575		1,65	0,64	0,47	0,52	1,75	12
15	Au	22	1,235		0,64	0,64	0,67	0,52	1,26	6
16	Cu	15	0,595		0,96	0,64	0,61	0,52	1,57	10
17	Fe	12	0,525		1,60	0,64	0,39	0,52	1,59	10
18	AlN	2	0,125		2,46	0,64	0,33	0,52	1,54	10
19	Y2O3	20	0,915		1,06	0,64	0,37	0,52	1,43	9
20	Er2O3	19	0,895		2,00	0,64	0,33	0,52	1,51	10
21	SiC	16	0,655		4,00	0,64	0,82	0,52	3,01	15
22	Al2O3	12	0,525		2,40	0,64	0,27	0,52	1,36	8
23	EF97		-		1,28	0,64	0,45	0,52	1,61	11
24	HfN	11	0,435		2,20	0,64	0,39	0,52	1,67	11
25	ZrN	11	0,405		3,12	0,64	0,33	0,52	1,58	10
26	TiN	3	0,195		3,45	0,64	0,33	0,52	1,59	10
27	0,5AlN+0,5HfN	6	0,28		2,33	0,64	0,36	0,52	1,61	11
28	0,2HfN+0,8ZrN	11	0,411		2,94	0,64	0,34	0,52	1,60	11

Окончание табл. 2

№	Материал 1	Рейтинг	РЭО	Материал 2	Wp(1)	Wp(2)	k(1)	k(2)	Wp(1-2)	Рейтинг
29	TiO ₂	15	0,595		2,22	0,64	0,33	0,52	1,53	10
30	BN	8	0,305		6,48	0,64	0,22	0,52	1,26	7
31	Li+V	23	1,305		0,64	0,64	0,52	0,52	1,27	7
32	Li+Pb	24	1,875		0,16	0,64	0,57	0,52	0,49	3
33	0,25TiB ₂ +0,75ZrB ₂	16	0,6475		3,60	0,64	0,45	0,52	1,95	14
34	TiSi ₂	20	0,945		2,84	0,64		0,52	0,64	4
35	TiC	7	0,295		3,66	0,64	0,22	0,52	1,24	6
36	Li	9	0,325		0,09	0,64	0,51	0,52	0,34	2
37	V	9	0,325		1,18	0,64	0,54	0,52	1,67	11
38	Pb	21	1,025		0,22	0,64	0,63	0,52	0,60	3
39	TiB ₂	17	0,805		4,32	0,64	0,39	0,52	1,79	12
40	ZrB ₂	15	0,595		3,36	0,64	0,47	0,52	1,99	14
41	HfB ₂	13	0,565		4,08	0,64	0,13	0,52	0,99	5
42	AlN	1	0,125		2,46	0,64	0,33	0,52	1,54	10

Видно, что рейтинги пар материалов по энергии адгезии и по разности электроотрицательностей близки особенно для химических соединений. Все это говорит о реальности оценки энергии адгезионного взаимодействия по разности электроотрицательностей, что позволит быстро выбирать сочетания контактирующих пар, обеспечивающих требуемые условия: максимум или минимум адгезионного взаимодействия.

Так, для обеспечения максимального адгезионного взаимодействия с Li+V необходимо использовать: 0,25TiB₂+0,75ZrB₂; Al₂O₃; SiC; ZrB₂; TiB₂, а для минимального – TiN, Be, Ta и др.

Все это говорит о том, что можно оценивать качественно адгезионное взаимодействие по величине разности электроотрицательностей. Энергия адгезионного взаимодействия 0,5Li+0,5Pb с теми же, что и в табл. 1 материалами и разность их электроотрицательностей, а также рейтинги по этим величинам представлены в табл. 3.

Видно, что рейтинги пар материалов по энергии адгезии и по разности электроотрицательностей для химических соединений коррелируют, что позволяет утверждать, что оценку адгезионного взаимодействия можно проводить по разности электроотрицательностей. Видно, что для получения максимального адгезионного взаимодействия с Li+Pb можно использовать SiC; Er₂O₃; 0,2HfN+0,8ZrN; 0,25HfB₂+0,75ZrB₂; AlN, имеющие высокую энергию адгезии и высокую разность электроотрицательностей.

Была рассчитана энергия адгезии индивидуальных материалов по трем различным методикам, апробированным в работе [1] и величины электроотрицательностей, а также рейтинг по этим величинам, результаты представлены в таблице 4, анализ которых указывает на корреляцию рейтингов энергии адгезии, полученных по трем теоретическим моделям, с рейтингом электроотрицательностей, что говорит о возможности оценки адгезионной активности материала по электроотрицательности.

Таблица 3

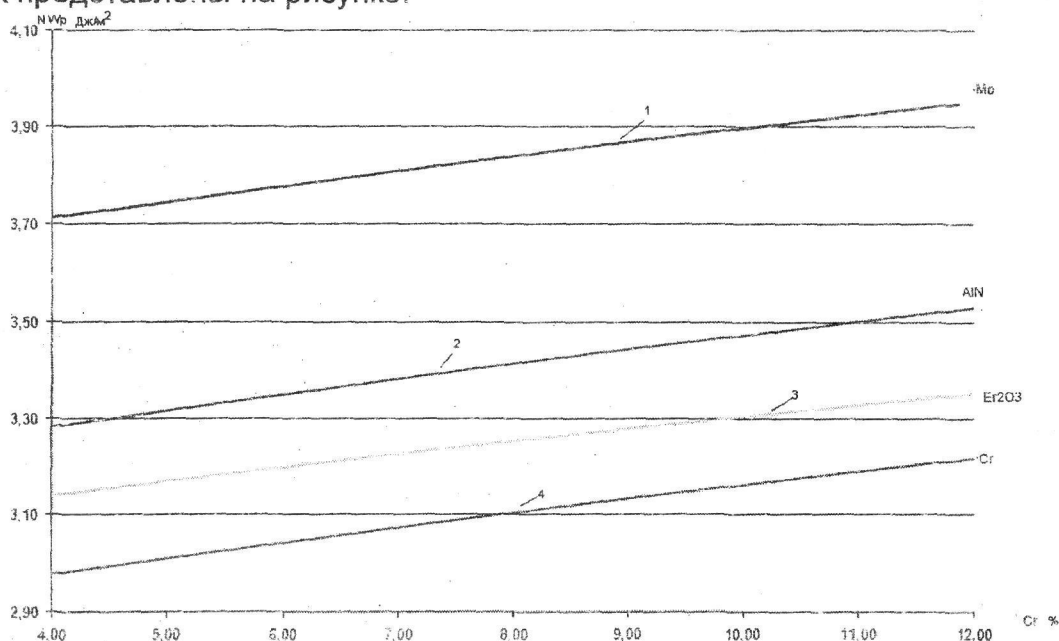
Энергии адгезии пары Li+Pb – чистые металлы и химические соединения и разность электроотрицательностей для них, а также рейтинги по этим величинам

№	Материал 1	Рейтинг	РЭО	Материал 2	Wp(1)	Wp(2)	k(1)	k(2)	Wp(1-2)	Рейтинг
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	V	2	0,025	Li+Pb	1,36	0,16	0,56	0,57	0,57	14
2	Cr	1	0,005		2,30	0,16	0,27	0,57	0,34	7
3	Ti	8	0,115		0,82	0,16	0,25	0,57	0,32	6
4	Mo	14	0,505		2,64	0,16	0,45	0,57	0,49	12
5	Nb	4	0,055		1,00	0,16	0,64	0,57	0,60	14
6	Ni	12	0,255		1,76	0,16	0,54	0,57	0,56	13
7	Pb	16	0,675		0,01	0,16	0,82	0,57	0,04	1
8	W	17	0,705		3,00	0,16	0,43	0,57	0,48	12
9	Ta	9	0,155		1,52	0,16	0,54	0,57	0,55	13
10	Al	3	0,045		0,56	0,16	0,49	0,57	0,46	11
11	Be	7	0,085		2,40	0,16	0,03	0,57	0,18	2
12	Os	14	0,545		4,46	0,16	0,39	0,57	0,45	11
13	Ir	14	0,545		4,44	0,16	0,39	0,57	0,45	11
14	Co	10	0,225		1,65	0,16	0,47	0,57	0,50	12
15	Au	17	0,885		0,64	0,16	0,67	0,57	0,56	13
16	Cu	11	0,245		0,96	0,16	0,61	0,57	0,58	13
17	Fe	10	0,175		1,60	0,16	0,39	0,57	0,43	11
18	AlN	12	0,225		2,46	0,16	0,33	0,57	0,39	8
19	Y2O3	14	0,565		1,06	0,16	0,37	0,57	0,41	10
20	Er2O3	13	0,55		2,00	0,16	0,33	0,57	0,39	8
21	SiC	22	1,005		4,00	0,16	0,82	0,57	0,88	15
22	Al2O3	10	0,175		2,40	0,16	0,27	0,57	0,34	7
23	EF97		-		1,28	0,16	0,45	0,57	0,48	12
24	HfN	7	0,085		2,20	0,16	0,39	0,57	0,44	11
25	ZrN	4	0,055		3,12	0,16	0,33	0,57	0,40	9
26	TiN	9	0,155		3,45	0,16	0,33	0,57	0,40	9
27	0,5AlN+0,5HfN	6	0,07		2,33	0,16	0,36	0,57	0,42	11
28	0,2HfN+0,8ZrN	5	0,061		2,94	0,16	0,34	0,57	0,40	9
29	TiO2	12	0,245		2,22	0,16	0,33	0,57	0,39	10
30	BN	16	0,655		6,48	0,16	0,22	0,57	0,31	5
31	Li+V	20	0,955		0,64	0,16	0,52	0,57	0,46	12
32	Li+Pb	25	1,525		0,16	0,16	0,57	0,57	0,32	3
33	0,25TiB2+0,75ZrB2	21	0,9975		3,60	0,16	0,45	0,57	0,50	12
34	TiSi2	24	1,295		2,84	0,16		0,57		
35	TiC	15	0,645		3,66	0,16	0,22	0,57	0,30	4
36	Li	16	0,675		0,09	0,16	0,51	0,57	0,24	3
37	V	2	0,025		1,18	0,16	0,54	0,57	0,54	12
38	Pb	15	0,675		0,22	0,16	0,63	0,57	0,38	10
39	TiB2	23	1,155		4,32	0,16	0,39	0,57	0,45	11
40	ZrB2	19	0,945		3,36	0,16	0,47	0,57	0,52	15
41	HfB2	18	0,915		4,08	0,16	0,43	0,57	0,24	3
42	AlN	11	0,225		2,46	0,16	0,33	0,57	0,39	8

Все это позволяет создать довольно простую методику оценки адгезии по электроотрицательности.

Проведены расчеты энергии адгезионного взаимодействия наиболее перспективных материалов Mo, Cr, AlN, Er₂O₃ с материалом V-nCr-4Ti, где n принимало значения 4, 8 и 12, а также рейтинг по этим величинам. Видно, что энергия адгезии всегда больше для молибдена (при всех n) несколько меньше для нитрида алюминия (для всех n) и еще ниже для окиси эрбия (при всех n) и мала для хрома (при всех n), хотя по разности электроотрицательностей следует ожидать такой последовательности: окись эрбия, молибден, нитрид алюминия и хром для всех рассмотренных значений n. Видно, что практически для всех материалов, кроме окиси эрбия, рассчитанная энергия адгезии коррелирует с разностью электроотрицательностей. По данным работы [2] есть перспективы применения окиси эрбия при создании литий-ванадиевого бланкета ядерного реактора.

Проведены исследования влияния доли хрома в материале (сплаве) V-nCr-4Ti на энергию адгезионного взаимодействия с Mo, Cr, AlN, Er₂O₃, результаты которых представлены на рисунке.



Зависимость энергии адгезионного взаимодействия сплава V-nCr-4Ti с Mo, AlN, Er₂O₃, Cr от доли хрома в сплаве (1- Mo, 2-AlN, 3-Er₂O₃, 4-Cr)

Видно, что наивысшая энергия адгезии реализуется для молибдена, ниже для нитрида алюминия, еще ниже для окиси эрбия и мала для хрома. Причем с ростом доли хрома для всех материалов энергия адгезии растет, что говорит о наиболее эффективном применении сплава V-12Cr-4Ti.

Таблица 4

Энергия адгезии материала, рассчитанная по трем различным методикам работы [1],
и электроотрицательность и рейтинг по этим величинам

№ п/п	Материал	ЭО	Рейтинг	Wp1	Рейтинг	Wp2	Рейтинг	Wp3	Рейтинг
1	V	1,63	8	0,760	6	1,36	6	1,52	5
2	Cr	1,66	9	2,308	11	2,30	11	2,37	6
3	Ti	1,54	4	0,971	8	0,82	8	1,00	4
4	Mo	2,16	14	2,006	10	2,64	10	2,74	6
5	Nb	1,6	6	0,492	5	1,00	5	1,01	4
6	Ni	1,91	13	0,967	8	1,76	8	1,62	5
7	Pb	2,33	17	0,004	1	0,01	1	0,02	1
8	W	2,36	18	2,398	11	3,00	11	3,16	7
9	Ta	1,5	3	0,986	9	1,52	9	1,61	5
10	Al	1,61	7	0,395	2	0,56	2	0,60	3
11	Be	1,57	5	3,303	10	2,40	10	2,63	6
12	Os	2,2	15	3,711	12	4,46	12	4,66	8
13	Ir	2,20	15	3,711	12	4,44	12	4,68	8
14	Cc	1,88	11	1,068	8	1,65	8	1,56	5
15	Au	2,54	19	0,283	2	0,64	2	0,66	2
16	Cu	1,90	12	0,444	4	0,96	4	0,89	3
17	Fe	1,83	10	1,257	8	1,60	8	1,58	5
18	AlN	1,43	2	2,078	10	2,46	10	2,82	6
19	Y ₂ O ₃	2,22	16	0,947	8	1,06	8	1,50	5
20	Er ₂ O ₃	2,2	15	1,896	10	2,00	10	4,32	8
21	SiC	0,65	1	0,794	6	4,00	6	3,23	7
22	Al ₂ O ₃	1,83	10	2,173	10	2,40	10	2,84	6
23	EF97	-	-	0,896	7	1,28	7	-	5

