

МЕТОД ПРОНИЦАЕМОСТИ В ИССЛЕДОВАНИИ ТРАНСПОРТА ВОДОРОДА И ГИДРИДООБРАЗОВАНИЯ В ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ Э-110

Е. А. Денисов¹, Д. В. Альбот¹, Г. А. Злыгостев¹, Д. И. Елец¹, С. В. Иванова²,
Т. Н. Компаниец¹, И. А. Хазов³

¹Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

²НИЯУ МИФИ

³НПЦ «ИНТЕКО»

e.denisov@spbu.ru

В работе рассмотрено применение метода водородопроницаемости для исследования транспорта водорода в циркониевых мембранах из сплава Э-110. Для увеличения величины проникающего потока водорода сквозь мембраны образцы либо проходили предварительную механическую обработку поверхности в среде инертного газа (аргона), либо использовались каталитически активные покрытия из никеля или палладия, нанесенные различными методами на поверхность мембраны. Обработка экспериментальных результатов позволяет определять сразу два важных параметра: константу Сивертса и предельную растворимость водорода в исследуемом сплаве. Полученные значения указанных величин в температурном интервале 400–500 °С хорошо согласуются с литературными данными. На основании анализа полученных кинетических кривых прорыва сделаны предположения о механизме проницаемости водорода через циркониевую мембрану с каталитическими напылениями при различных концентрациях водорода в ней.

Введение

Основу современной промышленной ядерной энергетики составляют реакторы на медленных нейтронах. Нейтроны, замедленные до тепловых энергий, обладают наибольшим сечением захвата ядрами изотопа урана-235, что позволяет использовать в качестве ядерного топлива слабообогащенный уран. Однако использование тепловых нейтронов накладывает жесткие требования на материалы, используемые в активной зоне реакторов. В частности, в их состав должны входить лишь элементы с малым сечением захвата нейтронов. В качестве таких материалов, обладающих также необходимыми механическими, теплофизическими, коррозионными и другими эксплуатационными свойствами, безальтернативно выступают различные циркониевые сплавы. Их свойства, и в первую очередь механические, должны сохраняться на приемлемом уровне в течение всего времени их службы.

В отечественной атомной энергетике наибольшее распространение получили реакторы типа ВВЭР (водо-водяной энергетический реактор) и РБМК

(реактор большой мощности канальный), в которых в качестве материалов активной зоны в настоящее время применяются циркониевые сплавы Э-110, Э-125 и Э-625.

Решение проблемы прогнозирования поведения конструкционных материалов в водородосодержащих средах невозможно без детального понимания механизма переноса и накопления водорода в этих материалах. При этом необходимо составить представление о стадиях и элементарных процессах, играющих существенную роль в ходе транспорта водорода. К ним можно отнести адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности, растворение, диффузию водорода в твердом растворе, фазовые переходы (образование и разложение гидридов), связанные с ними структурные перестройки (образование сети межфазовых границ, пор и т. п.), концентрационно-зависимая диффузия водорода в гидридной фазе и т. д.

Накопление водорода в конструкционных циркониевых сплавах приводит к изменению характеристик усталости, ползучести, радиационного роста и т. д. Однако наиболее опасным проявлением этого процесса является облегченное водородом зарождение и развитие трещин, приводящее к хрупкому разрушению изделий. В результате многочисленных исследований данного явления был сделан вывод о том, что разрушение происходит в основном по механизму замедленного гидридного растрескивания (ЗГР). Ключевую роль в этом процессе играет образование хрупкой гидридной фазы в циркониевом сплаве. Локализация и условия образования гидрида циркония обусловлены такими факторами как концентрация водорода в сплаве, температура, наличие механических напряжений.

Таким образом, оценка порога активации механизма замедленного гидридного растрескивания невозможна без определения температурной зависимости так называемой предельной растворимости водорода в конкретных циркониевых сплавах. Данная величина представляет собой концентрацию водорода в сплаве, при превышении которой начинается фазовый переход между фазой твердого раствора водорода в цирконии и фазой гидрида циркония, то есть в объеме пластичного твердого раствора начинается образование областей хрупкого гидрида циркония.

Помимо значений предельной растворимости, другим важнейшим параметром взаимодействия водорода с материалом является константа Сиверса (равновесная растворимость) водорода. Определение температурной зависимости этой величины необходимо для предсказания распределения водорода в материале при наличии температурных градиентов, имеющих место вдоль оси оболочек тепловыделяющих элементов.

Методика и образцы Метод водородопроницаемости

Метод водородопроницаемости является достаточно универсальным количественным методом определения объемных и поверхностных параметров взаимодействия водорода с металлами. Суть метода заключается в том, что специально подготовленная мембрана из исследуемого материала помещается

в вакуумную установку таким образом, что делит объём на 2 части. На входную сторону мембраны подаётся определённое давление водорода, при этом на выходной стороне с помощью масс-спектрометра измеряется поток водорода, прошедшего сквозь образец. Этот способ называют динамическим вариантом режима прорыва. Схема экспериментальной установки представлена в работе [1].

Метод водородопроницаемости обладает рядом преимуществ, так как хорошо отработан для материалов, не склонных к образованию гидридов, и позволяет получать достоверные данные о механизме переноса водорода в металлах и параметрах, протекающих при этом элементарных процессов (скорости поверхностных процессов, диффузия, захват на ловушки, растворимость и т. д.). Наряду с достоинствами, при исследовании циркониевых сплавов этим методом перед экспериментатором возникает ряд трудностей.

- Поскольку циркониевые сплавы плохо свариваются с нержавеющей сталью, возникают сложности с вакуумным уплотнением исследуемых мембран.

- Цирконий и его сплавы обладают низкой предельной растворимостью водорода, которая уменьшается с понижением температуры, и низкой скоростью поверхностных процессов, обусловленной, в том числе, наличием стойких поверхностных оксидов. Эти особенности приводят к тому, что проницаемость водорода через мембрану в исходном состоянии крайне низка даже при температурах порядка 550 °С. При этом высокотемпературная обработка образца, которая могла бы обеспечить растворение поверхностных оксидов, крайне нежелательна в силу того, что при температуре порядка 600 °С в сплаве происходят необратимые структурно-фазовые изменения.

- Существенные сложности связаны также с образованием в мембране хрупкой гидридной фазы, что может явиться причиной разрушения образца.

В ходе эксперимента были использованы образцы в виде мембраны из циркониевого сплава Э-110 (ниобий 0,9–1,1 %; кислород 0,05–0,09 %) толщиной 0,3 мм и диаметром 15 мм. В связи с трудностями, возникающими при аргонной сварке циркония, в работе было использовано вакуумное уплотнение, описанное в работе [1]. Используемое уплотнение обладает такими преимуществами как: удобная и быстрая смена образцов, многократное использование такого крепления, устойчивость к термоциклированию.

В ходе экспериментов использовались мембраны, поверхность которых была обработана различными способами:

- 1) Без предварительной обработки,
- 2) Механическая обработка абразивом на воздухе,
- 3) Механическая обработка абразивом в среде инертного газа (аргона),
- 4) Нанесение различных каталитических покрытий.

Все образцы были подвергнуты предварительному отжигу в вакууме при температуре 550 °С в течение 5–7 суток для нормализации свойств поверхности и удаления остаточного водорода из объема мембраны.

Результаты и обсуждение

Первые эксперименты были проведены на образцах без покрытий. В опытах с образцами без обработки и образцами с абразивной обработкой на воздухе при температуре $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении $P_{\text{вх}} = 16$ торр не удалось наблюдать заметный проникающий поток водорода, поэтому следующие эксперименты проводились на мембранах, прошедших абразивную обработку в среде аргона. После очистки поверхности и до откачки аргона образцы не контактировали с воздухом. На рис. 1 представлены кривые прорыва водорода через мембраны с механически очищенными поверхностями, при температуре $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ при различных входных давлениях водорода: $P_{\text{вх}} = 8,2$ торр и $P_{\text{вх}} = 16,9$ торр.

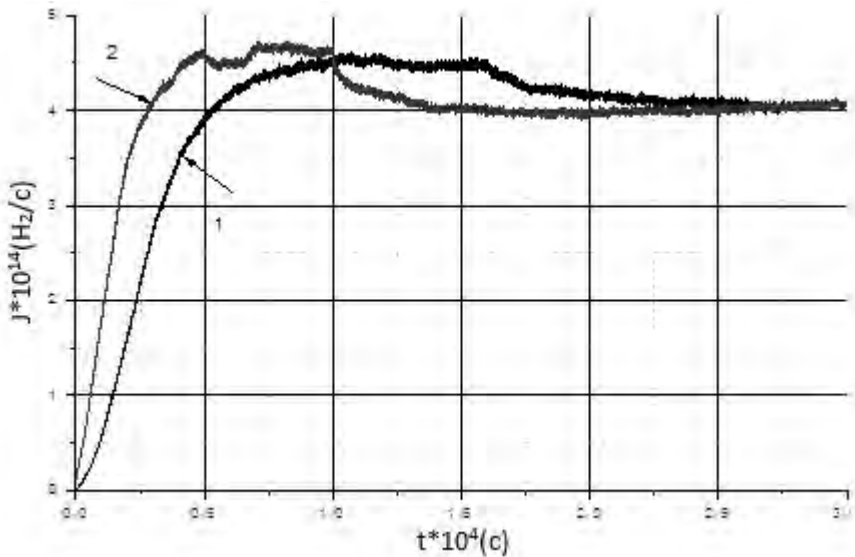


Рис. 1. Кривые прорыва водорода через мембраны с механически очищенными поверхностями, при температуре $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при давлении водорода: 1 — $P_{\text{вх}} = 8,2$ торр, 2 — $P_{\text{вх}} = 16,9$ торр

Кинетические кривые, приведенные на этом рисунке имеют ряд специфических особенностей.

1. В эксперименте, на входной стороне мембраны возникает поток водорода, который составляет $J_{\text{inlet}} = 6 \cdot 10^{15} \text{ H}_2/\text{c}$. Такое значение на порядок превышает экспериментально зарегистрированный выходной поток $J \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ H}_2/\text{c}$. Это позволяет сделать вывод о том, что не весь водород проходит сквозь мембрану. Другими словами, большая его часть остаётся внутри образца.

2. В рамках простых моделей диффузионного транспорта водорода с граничными условиями первого или третьего рода должна наблюдаться корневая или линейная зависимость величины стационарного потока от входного давления. Однако из рис. 1 видно, что величина установившегося потока во-

дорода ($J \approx 4 \cdot 10^{14} \text{H}_2/\text{с}$) практически не зависит от давления на входной стороне мембраны.

3. Модель классической диффузии водорода (см., например, [4]) даёт расчётное время запаздывания потока $\tau_L \sim 20$ с, при коэффициенте диффузии водорода в α -фазе циркония $D_{\text{H}} \sim 10^{-5} \text{см}^2/\text{с}$ [2]. В то время как эксперимент показывает времена, сильно превосходящие приведённое значение, а именно $\tau_L \sim 2000\text{--}4000$ с (в зависимости от давления). Это обстоятельство позволяет утверждать, что процесс проникновения лимитирован низкой скоростью поверхностных процессов, а не скоростью диффузии водорода. В результате градиент концентрации водорода в образце практически отсутствует (т. е. водород распределяется равномерно по толщине образца).

На основе полученных кривых возможно построение модели проникновения водорода через циркониевые сплавы (рис. 2). Процесс проникновения можно условно разделить на две стадии. На первой стадии, после появления давления водорода во входном объёме, за счет адсорбции водорода на входной стороне, быстрой диффузии и низкой скорости десорбции на выходной стороне происходит рост концентрации растворенного водорода равномерно по всей толщине образца. При этом наблюдается и рост потока десорбции водорода с выходной стороны мембраны, поскольку он связан с концентрацией растворенного водорода ($J_{\text{дес}} = b^* C^2$).

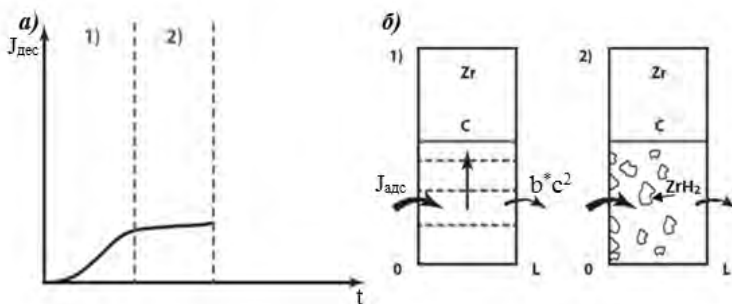


Рис. 2. Модель проникновения водорода через циркониевую мембрану: а – схематическая кинетическая кривая прорыва с характерными участками 1, 2 (масштаб не соблюден); б – схематическое изображение распределения водорода в мембране при проникновении водорода и гидридообразования в объеме мембраны в ходе экспериментов для участков кинетической кривой 1, 2.

На второй стадии, при дальнейшем накоплении водорода в мембране, концентрация в растворе достигает уровня предельной растворимости $C_{\text{тсс}}$. При этом начинается образование зародышей гидридной фазы в объеме мембраны, а рост концентрации в растворе прекращается. В силу того, что выходной поток связан с концентрацией водорода в α -фазе (при малой объемной доли δ -фазы), наблюдается прекращение роста потока водорода (рис. 2, участок 2).

Описанные результаты получены при температуре 550°C . Это относительно высокое значение температуры, потому что в настоящее время, изготавливаемые из сплавов циркония, оболочки тепловыделяющих элементов

имеют рабочий диапазон температур от 350 до 400 °С, и поэтому целью следующего ряда опытов было проведение экспериментов при более низких температурах. На рис. 3 представлены кинетические кривые прорыва в экспериментах с разными температурами. Результаты этой серии опытов показывают, что уже при 500 °С поток водорода через механически очищенную мембрану уменьшается в 40 раз и близок к минимальному уровню достоверной регистрации потока. Значение установившегося потока водорода через мембрану определяется выражением $J_{\text{дес}} = b^* C_{\text{тсс}}^2$, т.е. при данной температуре зависит только от скорости десорбции b^* на выходной стороне. Таким образом, для расширения диапазона измерений в область более низких температур необходимо увеличение скорости поверхностных процессов. Было предположено, что это возможно за счет использования тонких каталитически активных покрытий на поверхности мембраны.

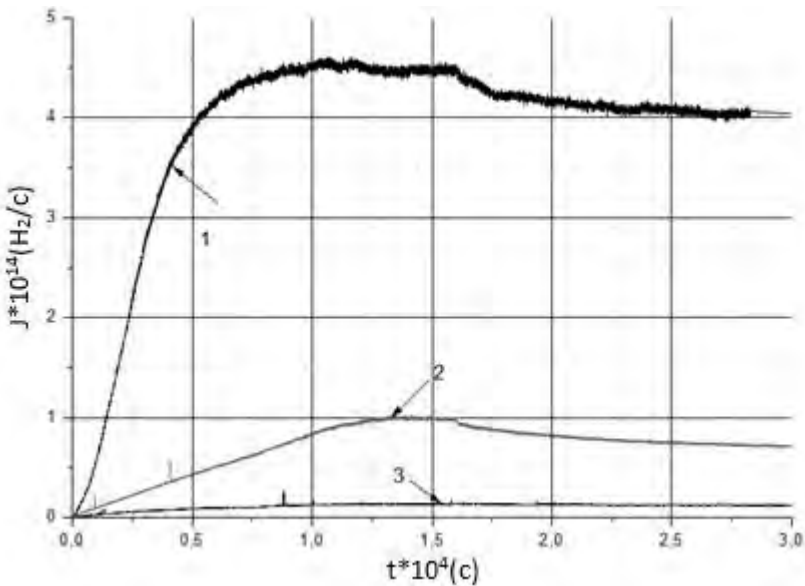


Рис. 3. Кривые прорыва через механически очищенную мембрану: 1 – 550 °С, 8,2 торр; 2 – 525 °С, 8,4 торр; 3 – 500 °С, 8,4 торр

Для того чтобы выяснить эффективность нанесения покрытий, рассмотрим модель, представленную на рис. 4. Здесь C_0 – предельная концентрация водорода в растворе, возникающая на входной стороне мембраны при давлении P_0 . Таким образом на выходной стороне устанавливается некоторая концентрация водорода $C_1 < C_0$, обуславливающая скорость проникающего потока. На скорость потока также влияет коэффициент b^* , характеризующий скорость десорбции водорода с поверхности. Для случая с покрытием (рис. 4,б), проникающий поток зависит от концентрации водорода C_{12} , которая возникает в объёме каталитической плёнки, и коэффициента b^{**} , который связан с характеристиками нанесённого материала.

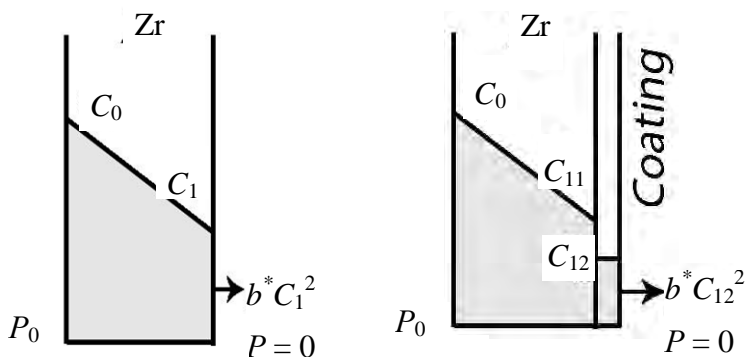


Рис. 4. Влияние скорости поверхностных процессов на проникающий поток

На основе составленной модели можно найти отношение выходного потока водорода на мембране с каталитическим покрытием к потоку водорода на чистой мембране:

$$\frac{j_C}{j_{Zr}} = \frac{s_{Zr}}{s_C} \left(\frac{1 + As_C - \sqrt{1 + 2s_C A}}{1 + As_{Zr} - \sqrt{1 + 2s_{Zr} A}} \right). \quad (1)$$

Здесь s_{Zr} и s_C – коэффициенты прилипания водорода на чистой мембране и с покрытием соответственно. В коэффициент A входят величины, значения которых приведены в литературных источниках [3], поэтому его нетрудно оценить:

$$A = \frac{2\mu C_0 l}{\Gamma_{Zr}^2 D} \sim 500, \quad (2)$$

где l – толщина мембраны, Γ – константа Сивертса, $D \sim 10^{-6}$ см²/с – коэффициент диффузии водорода в цирконии при температуре $T = 400$ °С. Значение коэффициента прилипания водорода s_{Zr} было оценено нами для механически очищенной мембраны по скорости спада давления в закрытом объеме с входной стороны мембраны: $s_{Zr} = j_{Zr}/S\mu P_{ex} \approx 10^{-6}$. В результате можно построить график зависимости отношения выходных потоков водорода от коэффициента прилипания s_C (рис. 5). Из этого графика видно, что даже при увеличении коэффициента прилипания водорода до 0,01 проникающий поток через мембрану увеличивается почти в 2500 раз за счет нанесения покрытия. Это доказывает возможность эффективного применения таких покрытий.

Следующие эксперименты проводились на мембранах сплава Э-110 с покрытием из палладия и никеля, нанесённые методом ионного распыления ионами аргона с предварительной очисткой подложки с помощью ионного травления (Ar) (эти покрытия были сформированы в МРЦ СПбГУ «Нанотехнологии»). На рис. 6 представлены исследуемые образцы. Покрытие из Pd на циркониевой мембране обладает плохой адгезией и, соответственно, низкой прочностью, это видно по неоднородности покрытия на рис. 6,б. Покрытие из

никеля, нанесённое таким методом, образует на поверхности циркония равномерный прочный слой, но регистрируемый поток немного меньше, чем в экспериментах с нанесением из Pd (рис. 7).

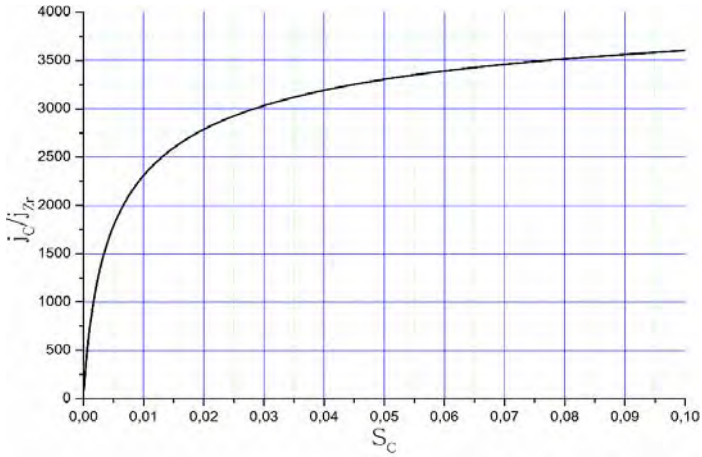


Рис. 5. Зависимость отношения выходных потоков водорода от коэффициента прилипания водорода мембраны с покрытием

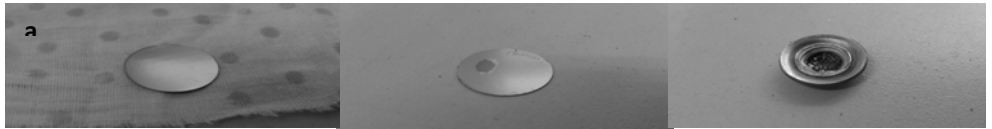


Рис. 6. Исследуемые образцы Э-110: а) исходный (диаметр $d = 15$ мм, толщина $w = 0,3$ мм), б) с Pd-покрытием до испытаний, в) после измерений

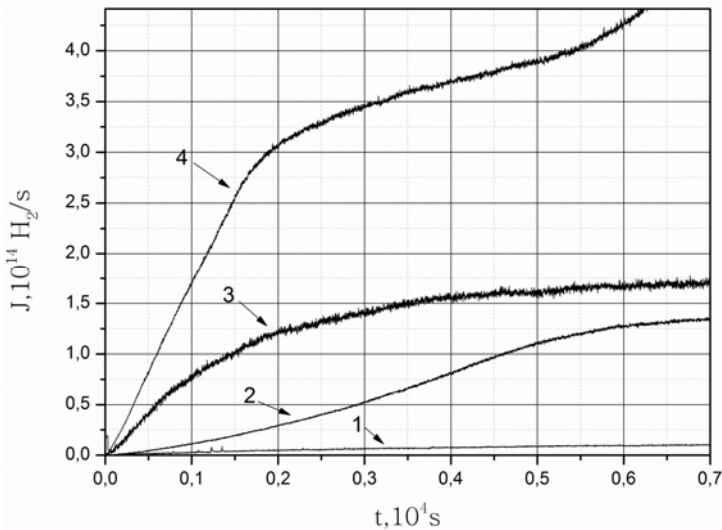


Рис. 7. Кривые прорыва водорода через мембрану с покрытиями (500 °C, 8,5 Torr): 1) без покрытия; 2) толщина покрытия из Ni – 200 нм (ионное распыление); 3) толщина покрытия из Pd – 1 мкм (ионное распыление); 4) толщина покрытия из Ni – 10 мкм (ионно-плазменное напыление)

Также в качестве покрытия использовался никель, нанесённый методом ионно-плазменного напыления (толщина покрытия ≈ 10 мкм). Такое покрытие дало наилучший результат в плане увеличения проникающего потока водорода (рис. 7), поэтому дальнейшие эксперименты проводились на мембранах с никелевым покрытием, нанесённым именно этим способом.

Приведем оценку влияния покрытия на процесс проникновения водорода сквозь мембрану. Зависимость коэффициента диффузии в никеле от температуры описывается формулой [3]:

$$D_{Ni} = 6,7 \cdot 10^{-3} \frac{cm^2}{c} \exp \left(- \frac{9,5 \frac{kkal}{mole}}{RT} \right). \quad (3)$$

Таким образом, при температуре $400^\circ C$ коэффициент диффузии водорода равен:

$$D_{Ni} (400^\circ C) = 5,8 \cdot 10^{-6} \frac{cm^2}{s}. \quad (4)$$

Тогда время проникновения водорода через никелевое покрытие во много раз меньше экспериментального времени проникновения через очищенный циркониевый образец:

$$\tau_{Ni} (400^\circ C) = \frac{l^2}{6D} = 0,03s \ll t_{эксп}. \quad (5)$$

При давлении $p \sim 10$ Торг концентрация водорода в никеле $C_H = 0,0025 \%at$ [3], тогда количество молекул H_2 в никеле равно:

$$Q_{Ni} \sim 10^{15} \frac{H_2}{sample} \ll Q_{Zr}. \quad (6)$$

Рассчитанная величина много меньше количества молекул водорода, накапливаемых в циркониевом образце в ходе эксперимента. Таким образом, покрытие из Ni не влияет заметно ни на кинетику проникновения водорода через мембрану, ни на количество накапливаемого в образце водорода, а только выполняет роль катализатора, увеличивающего скорость адсорбционно-десорбционных процессов.

Благодаря построенной модели кинетики, возможно определение предельной растворимости и константы Сиверта. Адсорбционный поток водорода определяется по спаду давления во входном объёме. Зная давление с входной стороны мембраны, можем определить $s \cdot \mu$ из формулы:

$$J_{ads} = S \cdot s \cdot \mu \cdot p, \Rightarrow s \mu = \frac{J_{ads}}{Sp} \quad (7)$$

где S – площадь мембраны. Десорбционный поток водорода определяется с помощью масс-спектрометра, следовательно, можно рассчитать коэффициент b^* :

$$J_{des} = S \cdot b^* \cdot C^2 \Rightarrow b^* = \frac{J_{des}}{S \cdot C^2} \quad (8)$$

Здесь $C = \int_{\tau=0}^t J_{ads}(\tau) d\tau + C_0$, где C_0 – начальная концентрация водорода в образце. Отсюда можем рассчитать константу Сивертса:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{s\mu}{b^*}}. \quad (9)$$

На рис. 8 представлены зависимости проникающего потока водорода от концентрации водорода в мембране с никелевым покрытием при 400 и 500 °С. Эти зависимости хорошо описываются квадратичной функцией, что доказывает применимость построенной модели кинетики. То есть равномерное распределение концентрации водорода по объёму за счёт механизма быстрой диффузии и медленных поверхностных процессов. Значение предельной растворимости водорода C_{tss} равно значению концентрации водорода в точке установления стационарного потока водорода.

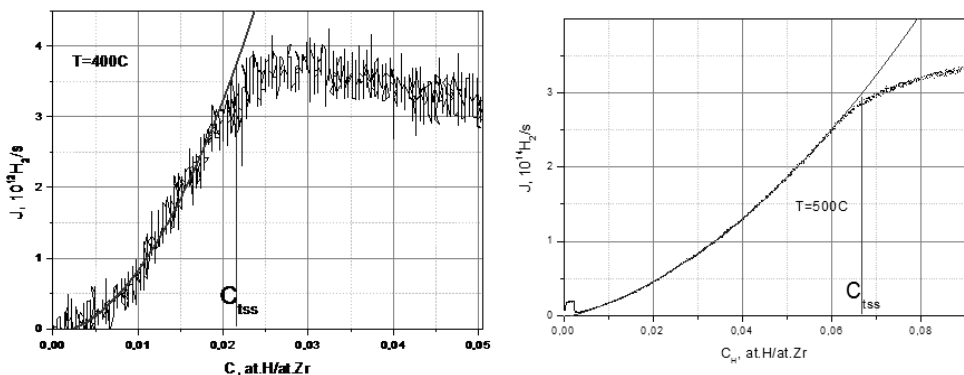


Рис. 8. Зависимость потока водорода от концентрации водорода в мембране

На рис. 9 представлена зависимость предельной растворимости водорода от температуры, приведённая в работе [5], на котором показаны полученные значения предельной растворимости водорода.

В таблице приведены рассчитанные значения константы Сивертса в сравнении с литературными данными и предельной растворимости водорода в цирконии при различных температурах. Из этой таблицы видно, что полученные значения константы Сивертса при температурах 500 и 550 °С находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными [6]. Заниженное значение константы Сивертса при 400 °С может быть связано, в частности, с уменьшением скорости диффузии водорода при низких температурах и наличием заметного градиента концентрации водорода в мембране. В результате, с одной стороны, можно сделать вывод о применимости данного метода для определения ряда параметров взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами, а с другой о необходимости снижения давления водорода на вход-

ной стороне мембраны с целью уменьшения градиента концентрации водорода в экспериментах с низкими температурами.

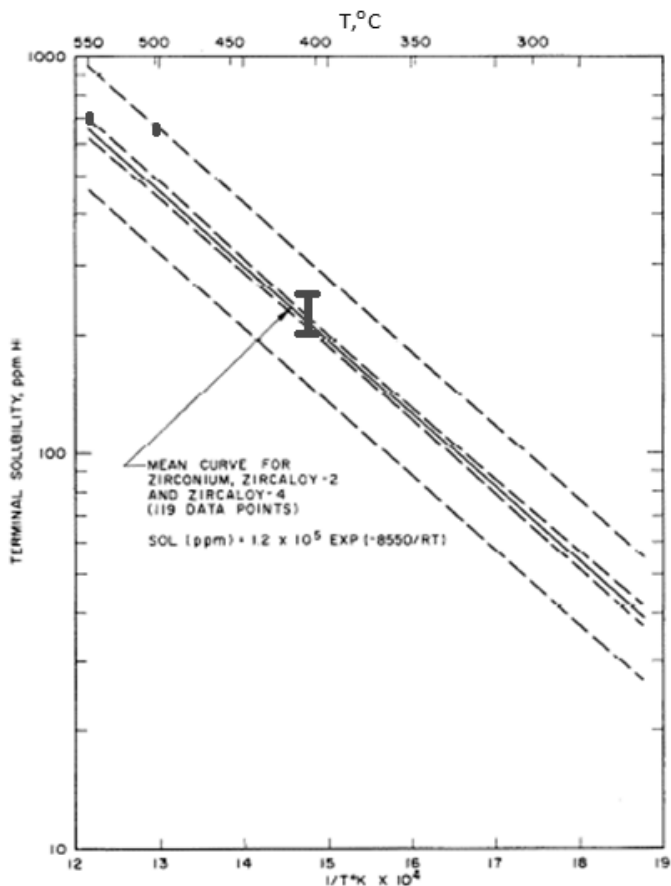


Рис. 9. Сравнение предельной растворимости водорода, полученной в данной работе, с литературными данными [4]

Сравнение результатов, полученных в данной работе, с литературными данными

T, C	$\Gamma_{\text{изм.}}, \text{см}^{-3} \text{торр}^{-1/2}$	$\Gamma_{\text{лит.*}}, \text{см}^{-3} \text{торр}^{-1/2}$	$C_{\text{ISS}}, \text{H/Zr}$
400	$2.0 \cdot 10^{22}$	$5.1 \cdot 10^{22}$	0.022
500	$2.6 \cdot 10^{22}$	$1.5 \cdot 10^{22}$	0.066
550	$1.2 \cdot 10^{22}$	$0.89 \cdot 10^{22}$	0.070

Выводы

На основе проведённых исследований можно сформулировать следующие выводы:

1) Проведена адаптация метода водородопроницаемости для определения параметров взаимодействия водорода с циркониевым сплавом Э-110.

2) Дано качественное объяснение кинетики проникновения водорода сквозь циркониевую мембрану с учетом образования и роста гидридной фазы в её объеме.

3) Метод водородопроницаемости позволяет в одном эксперименте определить сразу два важных параметра взаимодействия водорода с циркониевым сплавом: константу Сивертса и предельную растворимость водорода.

4) Использование каталитических покрытий на поверхности циркониевого сплава позволяет проводить измерения при сравнительно низких температурах (до 400 °С), близких к температуре теплоносителя в легководяных реакторах.

5) Полученные значения C_{tss} и Γ находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными.

Благодарности

Авторы выражают благодарность МРЦ СПбГУ «Нанотехнологии» за подготовку экспериментальных образцов и нанесение покрытий.

Список литературы

1. Сборник докладов Восьмой Международной Школы молодых учёных и специалистов им. А. А. Курдюмова IHISM'12 JUNIOR «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», Саров, ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2013, Статья «Определение параметров взаимодействия водорода с циркониевым сплавом Э-110 методом водородопроницаемости», 62–71 с.

2. J. J. Kearns. Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, zircaloy-2 and zircaloy-4, JNM 43 (1972), 330–338 с. Journal of Nuclear Materials 43 (1972), 330–338 с.

3. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах, М: Металлургия, 1980, 712с.

4. Бекман И. Н., Габис И. Е., Компаниец Т. Н., Курдюмов А. А., Ляников В. Н. Исследование водородопроницаемости в технологии производства изделий электронной техники, Москва ЦНИИ «Электроника», 1985, 65с.

5. Journal of nuclear materials 22 (1967), 292–303.

6. E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San-Martin, and F. D. Manchester. The H-Zr (Hydrogen-Zirconium) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1990. Vol. 11, № 4. P. 385–395.