

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНОЙ ПЛЁНКИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В ОБЛУЧЁННЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ВТЭИГ

Г. В. Шишалова, А. А. Шельдяков, В. Ю. Шишин, А. М. Новиков

ОАО «ГНЦ НИИАР», Димитровград
orm@niiar.ru

Содержание водорода в облучённых циркониевых материалах, определяемое методом высокотемпературной экстракции в потоке инертного газа (ВТЭИГ), не всегда коррелирует с плотностью гидридов циркония, определяемых металлографическим анализом, и толщиной оксидной плёнки. Показано, что в состав оксидной плёнки входит водород, поэтому степень гидрирования циркониевых материалов в процессе облучения следует оценивать по содержанию водорода только в металле, что позволит проводить корректное сопоставление результатов газового и металлографического анализов.

Введение

Циркониевые сплавы являются основным конструкционным материалом для ответственных элементов тепловыделяющей сборки водоохлаждаемых энергетических реакторов. Известно, что водород играет важную роль в образовании и развитии дефектов в циркониевых материалах.

В послереакторных исследованиях, проводимых в НИИ атомных реакторов для определения содержания водорода в оболочках отработавших твэлов и в других элементах конструкций водоохлаждаемых энергетических реакторов, более 10 лет используют метод высокотемпературной экстракции в потоке инертного газа с использованием установки газового анализа на базе газоанализатора «ELTRA» ОН-900. Наводороживание материалов оценивают также по результатам металлографических исследований их структуры, а именно: по наличию в ней гидридов.

Результаты многолетних исследований, показали, что степень наводороживания облучённых циркониевых материалов не всегда коррелирует с плотностью гидридов, определяемых металлографическим анализом, и с толщиной оксидной плёнки [1]. Одной из причин этого, по нашему мнению, является тот факт, что гидридные включения при металлографическом исследовании изучаются только в металле без оксидной плёнки. Кроме того, на результаты металлографического анализа влияет ориентация гидридов циркония, которая, как известно, может быть произвольной [2]. Далее, исследование состава оксидных плёнок показало, что они тоже содержат водород, причём содержание водорода зависит от материала изделия и условий его экс-

плутации. Более того, на поверхности оксидной плёнки может образовываться ещё и слой отложений различной толщины и химического состава.

В результате всестороннего анализа полученных результатов стало очевидным, что все эти факторы могут в разной степени оказывать влияние на результат измерения содержания водорода в облучённых образцах. Данные исследования были посвящены изучению влияния оксидной плёнки на результаты определения содержания водорода в облучённых циркониевых материалах.

Результаты исследований

Работу проводили в два этапа. На первом этапе изучали возможность отделения металла от оксидной плёнки химическим способом с целью определения содержания водорода только в металле. Известно, что оксид и металл растворяются в разных условиях, но все эксперименты приводили к тому, что в первую очередь всегда растворялся металл, а оксидная плёнка сохранялась (рис. 1).



Рис. 1. Вид оксидной плёнки, отделённой от металла химическим способом

Определение содержания водорода в оксидной плёнке методом высокотемпературной экстракции в потоке инертного газа является непростой задачей в связи с недостаточной для анализа массой оксида и спецификой процесса анализа. Тем не менее, даже приблизительная оценка показала, что оксидная плёнка содержит водород, вклад которого может меняться по отношению к общему содержанию водорода в образце.

Второй этап работы заключался в разработке и изготовлении устройства для механического удаления оксидной плёнки (рис. 2).

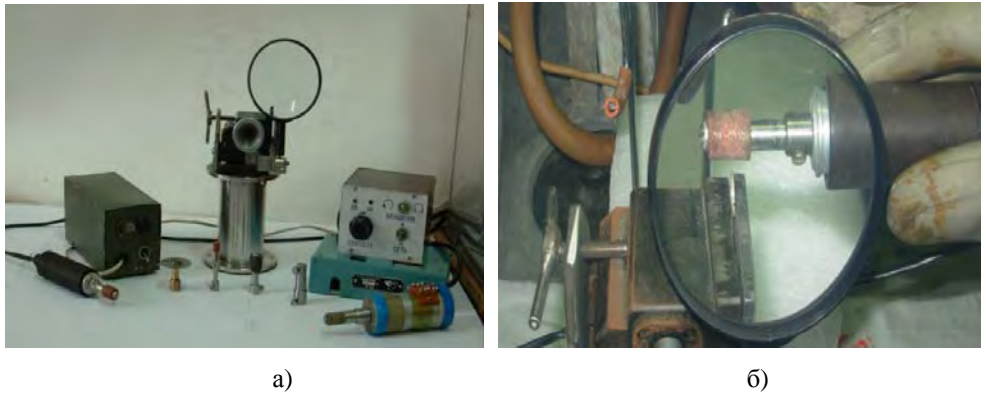


Рис. 2. Внешний вид устройств (а) и (б) для механического удаления оксидной плёнки

Исследования проводили как на кольцевых образцах из твэлов после удаления топлива, так и на плоских образцах из уголков каркаса и других элементов конструкций (рис. 3).



а)



б)

Рис. 3. Образцы до (а) и после (б) удаления оксидной плёнки

При таком способе удаления оксидной плёнки для определения концентрации водорода необходимо было исследовать по несколько образцов с одного и того же участка оболочки или другого изделия. Содержание водорода в оксидной плёнке определяли вычитанием массовой доли водорода, содержащегося в образце с удалённой оксидной плёнкой, из общего количества водорода в исходном образце-свидетеле (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения массовой доли водорода в облучённых образцах

Характеристика	Облучённый образец		
	1	2	3
Толщина оксида, мкм (наружный слой / внутренний слой)	30/27 Σ57	31/24 Σ55	30/32 Σ62
Массовая доля водорода в исходном образце-свидетеле, %	0,0150	0,0209	0,0329
Массовая доля водорода в металле без оксидной плёнки, %	0,0105	0,0186	0,0245
Массовая доля водорода в оксидной плёнке, %	0,0045	0,0023	0,0084

Обращает на себя внимание тот факт, что для разных образцов содержание водорода в оксиде различное. В данном случае массовая доля водорода в оксидной плёнке не зависит от толщины плёнки, в то время как известны и другие данные [1].

Иногда уже внешний вид поверхности образцов (рис. 4) указывает на то, что для определения содержания водорода в металле необходимо удалять оксидную плёнку или каким-то другим способом исключать её вклад в общее количество водорода в образце.

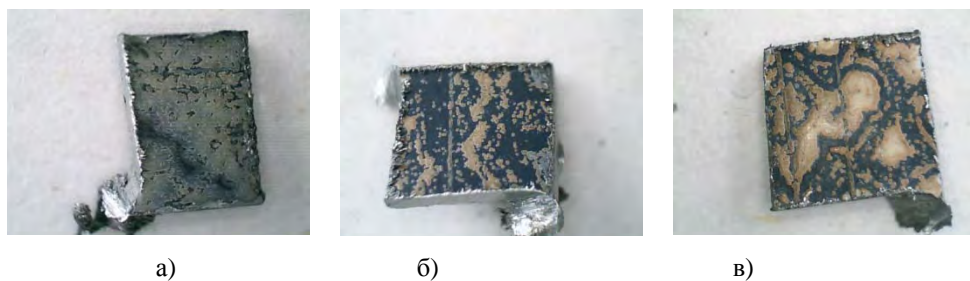


Рис. 4. Внешний вид образцов 4 (а), 5 (б), 6 (в)

Массовая доля водорода в исходных образцах 4, 5 и 6 составляет 0,0076; 0,0190; 0,0272 % соответственно (рис. 4).

Действительно, как показано на образцах одного из фрагментов изделия (рис. 5), после полного удаления оксидной плёнки с исходных образцов (рис. 5,в) содержание водорода в металле оказалось почти в 3,5 раза меньше (табл. 2).

Следует отметить, что способ удаления окисной плёнки механическим путём является трудоёмким, а при работе с облучёнными образцами – это ещё и увеличение дозовых нагрузок на персонал. Кроме того, в защитном боксе визуалью не всегда удаётся объективно оценить полноту удаления оксида и тогда требуется повторная операция зачистки поверхности, но уже на дру-

гом аналогичном образце (см. табл. 2). При этом практический опыт показывает, что даже два образца, вырезанные из одного и того же облучённого изделия, не являются абсолютно идентичными с точки зрения содержания в них водорода.

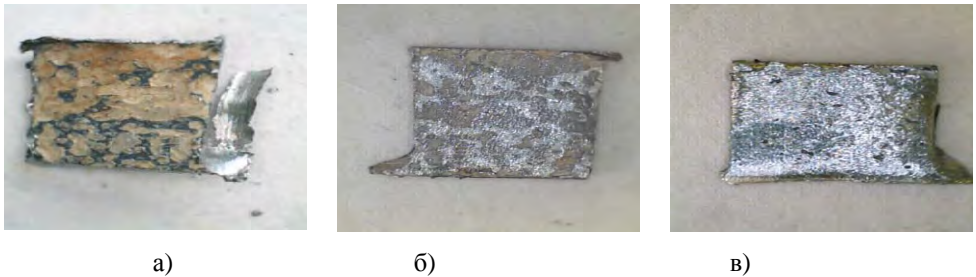


Рис. 5. Внешний вид образцов 7-1 (а), 7-2 (б), 7-3 (в)

Таблица 2

Результаты определения массовой доли водорода в образцах в процессе удаления оксидной плёнки

Характеристика образца	Образец из фрагмента направляющего канала		
	7-1	7-2	7-3
Состояние поверхности образца	С оксидной плёнкой	Оксидная плёнка удалена частично	Оксидная плёнка удалена полностью
Массовая доля водорода, %	0,0190	0,0106	0,0056

На третьем этапе работы изучали возможность определения содержания водорода отдельно в оксидной плёнке и металле без предварительного удаления оксида. Основанием для работы в этом направлении является тот факт, что водород из оксида выделяется при более низкой температуре, чем из металла, но сами исследования стали возможными только после пуска в эксплуатацию в 2013 году новой модели газоанализатора «ELTRA» OH-900, программное обеспечение которого позволяет проводить ступенчатый нагрев образца. Наряду с этим новый газоанализатор имеет ещё целый ряд преимуществ. Наличие генератора азота, вырабатывающего особо чистый газ-носитель азот (заменивший аргон), способствует повышению воспроизводимости результатов за счёт исключения нестабильной составляющей, связанной с качеством аргона. Более чувствительный детектор теплопроводности позволяет снизить предел обнаружения и погрешность результатов анализа. Использование двойного тигля улучшает воспроизводимость результатов анализа в связи с более равномерным нагревом образца.

Комплекс дополнительных исследований позволил разработать новый алгоритм проведения анализа.

Процесс анализа в данном случае проходит в две стадии:

♦ На первой стадии образец массой 150–250 мг помещают в загрузочное

устройство печи газоанализатора, откуда в ходе анализа он попадает в предварительно дегазированный графитовый тигель, нагретый до температуры, необходимой для выделения водорода только из оксидной плёнки без расплавления образца.

♦ Вторая стадия заключается в экстракции водорода из металла этого же образца, только происходит это при более высокой температуре в присутствии плавня (олова). Водород, выделившийся как на первой, так и на второй стадиях процесса анализа, после очистки от оксидов углерода поступает в детектор теплопроводности. Аналитическая программа обеспечивает возможность графически отображать процесс выделения водорода из образца и проводить обработку результатов измерений в выбранных единицах массовой доли (% или ppm).

Большой объём исследований и всесторонний анализ всех результатов, в том числе и полученных ранее, подтвердили правомерность предложенного алгоритма определения содержания водорода в облучённых циркониевых образцах методом высокотемпературной экстракции в потоке инертного газа (табл. 3).

Таблица 3

Сравнительные результаты содержания водорода в металле образцов

Номер образца	Массовая доля водорода в металле, %	
	После удаления оксидной плёнки механическим способом	После удаления водорода из оксидной плёнки методом ступенчатого нагрева
8	0,0040	0,0040
9	0,0058	0,0052
10	0,0056	0,0057

На основании проведённых исследований установлено, что оксидная плёнка на облучённых изделиях из циркониевых сплавов может содержать различное количество водорода, которое не всегда коррелирует с толщиной оксидной плёнки. Это означает, что степень гидрирования циркониевых материалов в процессе облучения следует оценивать по содержанию водорода только в металле, что позволит проводить корректное сопоставление результатов газового и металлографического анализов.

Список литературы

1. Шишалова Г. В., Заморский Д. В., Повстянко А. В., Маёршина Г. И. Определение содержания водорода в облучённых циркониевых сплавах / Физика и химия обработки материалов. № 1, 2009. С. 19–22.
2. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1994, 256 с.