

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМИ ОБРАЗЦАМИ В ВОДЯНОМ ПАРЕ

Е. А. Денисов, П. В. Шестаков, М. В. Столбова, С. В. Иванова¹, И. А. Хазов²

Физический факультет Санкт-Петербургского Государственного Университета

¹Институт промышленных ядерных технологий, НИЯУ МИФИ

²НТЦ ИНТЕКО

denisov70@bk.ru

Для увеличения коррозионной стойкости циркониевых оболочек ТВЭЛов был предложен метод модификации их поверхности или нанесения на нее защитных покрытий.

В работе были произведены эксперименты по определению кинетики насыщения циркониевых образцов водородом в атмосфере водяного пара (давление 200 атм., температура 400 °С). В качестве образцов выступали фрагменты оболочек ТВЭЛов. Были исследованы образцы с различными способами обработки поверхности и типами покрытий на основе хрома. В работе представлены результаты зависимостей насыщения водородом от времени выдержки в автоклаве и термодесорбционные спектры насыщенных образцов. Было установлено, что большинство покрытий и способов обработки не приводят к значительному изменению кинетики накопления/выделения водорода из образцов по сравнению с исходными образцами. Кинетика выделения водорода из образцов с покрытием из хрома существенно отличается от остальных. Также было сделано предположение о том, что на количество накопленного образцами водорода влияет не интегральное время проведенное в автоклаве, а время последней непрерывной экспозиции.

Введение

Циркониевые сплавы активно применяются в качестве конструкционных материалов активной зоны ядерных реакторов. В результате взаимодействия циркониевых элементов конструкций с водяным теплоносителем происходит их наводороживание и ухудшение механических свойств, что существенно ограничивает эксплуатационный ресурс. Встает вопрос защиты циркониевых конструкций от деструктивного воздействия водорода. Один из наиболее перспективных подходов при решении этого вопроса заключается в модификации поверхности циркониевого сплава или создании покрытий. В работе описаны результаты исследования кинетики накопления водорода циркониевыми образцами в атмосфере водяного пара. Анализ полученных результатов позволил сделать некоторые выводы о применимости исследованных покрытий в качестве защитных от водорода.

Образцы

Для определения защитных свойств различных барьерных слоев и покрытий циркониевые образцы проходили автоклавные испытания в атмосфере

водяного пара заданных параметров. После этого они подвергались вакуумной термодезгазации, в результате которой определялась кинетика выделения и интегральное количество водорода из образцов.

Образцы вырезались механическим способом из труб (сплав Э-110), используемых в качестве оболочек ТВЭЛов, и представляли собой полоски, вырезанные параллельно оси трубы. Длина образцов составляла 52 мм, размеры образца в поперечном сечении представлены на рис. 1.

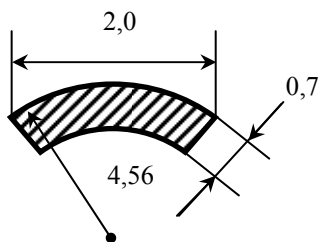


Рис. 1. Геометрические размеры поперечного сечения образца из трубчатого элемента

В эксперименте участвовали образцы с покрытиями и барьерными слоями следующих видов:

1. Образцы без покрытия с исходной поверхностью.
2. Покрытие Cr, нанесенное вакуумно-дуговым методом.
3. Покрытие Cr, нанесенное магнетронным методом.
4. Покрытие CrAl, нанесенное вакуумно-дуговым методом.
5. Многослойное покрытие (CrAl + Al) 8 слоев, нанесенное вакуумно-дуговым методом.
6. Струйная обработка сухим льдом
7. Магнитно – абразивная обработка дробью стальной колотой (МАО ДСК).
8. Магнитно – абразивная обработка дробью чугунной колотой (МАО ДЧК).
9. Струйно – абразивная обработка (САО) стеклом.
10. Покрытие Ti с ионным миксингом.

При автоклавных испытаниях использовалась деаэрированная вода с концентрацией кислорода 50–100 мкг/л, при давлении 200 атм. и температуре 400 °С. Длительность испытаний в пароводяной среде составляла 72, 240, 480, 720, 960 и 1440 ч. Испытания образцов на 240 ч проводились с перерывом на промежуточную выгрузку части образцов после 72 ч испытаний. Аналогично, испытания на 480 ч проводились с перерывами после 72 и 240 ч. И так далее. Эти перерывы были связаны с охлаждением автоклавов до комнатной температуры в течение суток, их вскрытием, заменой воды, последующей герметизацией, деаэрацией и нагревом до рабочей температуры. Испытания на 960 ч. проводились без перерывов.

Кинетика выделения водорода исследовалась методом термодесорбционной масс-спектрометрии.

Методика эксперимента

Образцы закреплялись в вакуумной камере, которая затем откачивалась до давления остаточных газов примерно 10^{-7} торр. Далее производился линейный нагрев образца до 1000 со скоростью $0,2$ °C/с. Нагрев образцов осуществлялся прямым пропусканием тока через образец. Температура образца измерялась W-WRe термопарой, приваренной точечной сваркой в средней части образца. После достижения 1000 °C образец оставался при этой температуре еще 13200 с. За это время газовыделение из образца спадало до уровня фона установки. Это позволяет оценить полное количество водорода, находившееся в образце.

На основе полученных данных были построены термодесорбционные спектры, которые дают представление о кинетике насыщения циркониевых образцов водородом, а также о характере покрытия.

Полученные результаты

На рис. 2–4 представлены спектры термовыделения водорода исследованных образцов.

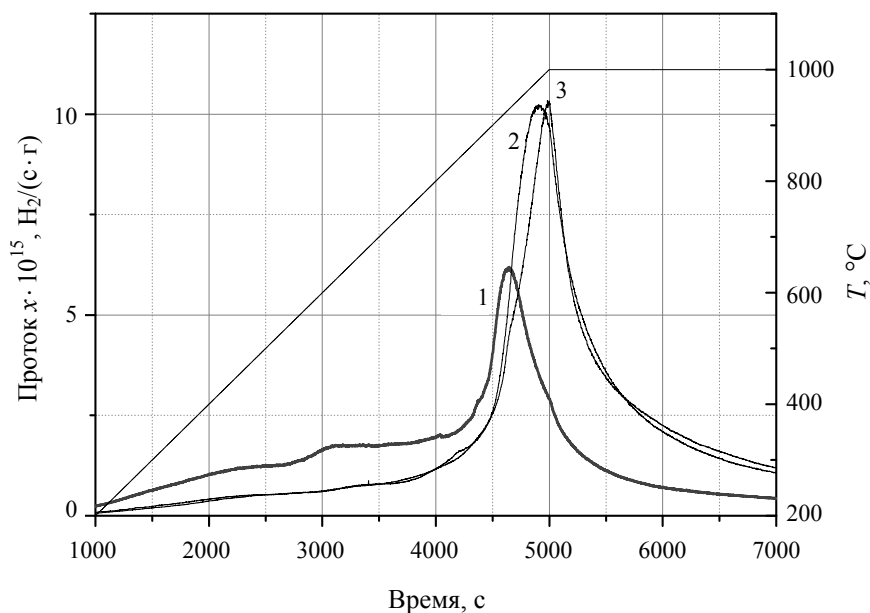


Рис. 2. Спектры термодесорбции водорода из ряда образцов после 480 ч автоклавирования: 1 — из исходных образцов; 2 — из образцов с покрытием на основе CrAl; 3 — из образцов с покрытием на основе CrAl-Al

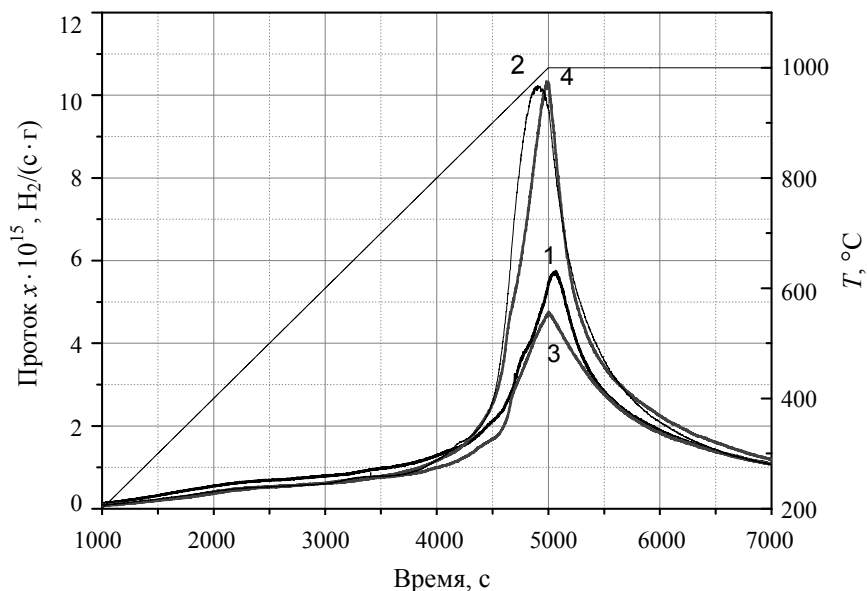


Рис. 3. Спектры термодесорбции водорода из ряда образцов после 480 ч автоклавирования: 1, 2 – из образцов с покрытием на основе Cr нанесенным магнетронным способом; 3, 4 – из образцов с покрытием на основе Cr нанесенным вакуумно-дуговым методом

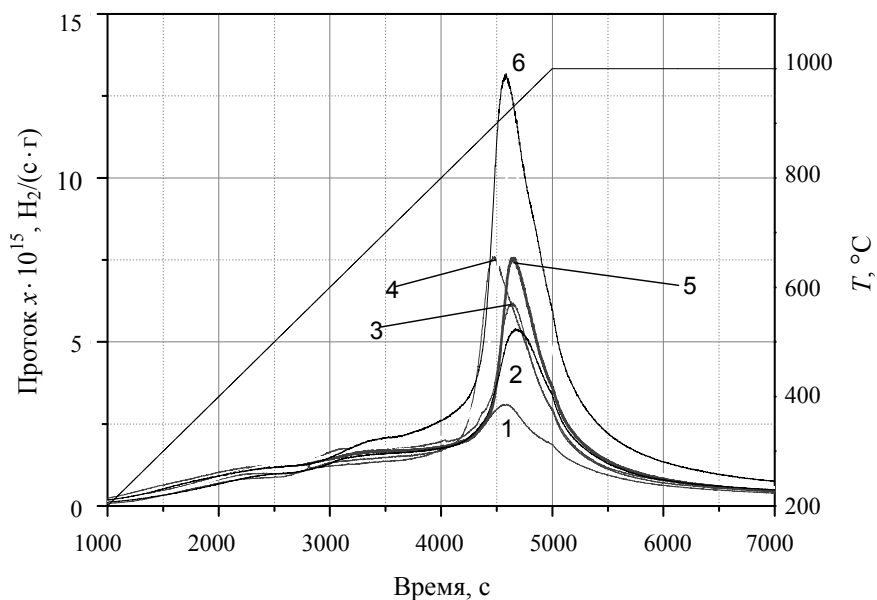


Рис. 4. Спектры термодесорбции водорода из ряда образцов после 480 ч автоклавирования: 1 – из исходных образцов; 2 – из образцов обработанных сухим льдом; 3 – из образцов с обработкой поверхности MAO ДСК; 4 – из образцов с обработкой поверхности MAO ДЧК; 5 – из образцов с обработкой поверхности SAO стеклом; 6 – из образцов с покрытием Ti с миксингом

При рассмотрении представленных спектров можно отметить, что термодесорбция водорода из большинства образцов идет сходным образом. Начинается она с температур порядка 200 °С и имеет максимум при температуре около 900 °С. Это говорит о слабом влиянии поверхности на процесс десорбции водорода. Т. е. и для сорбции водорода из газовой фазы образовавшиеся в процессе автоклавирования оксидные слои не представляют существенного барьера. В ходе проведенных коррозионных испытаний было установлено, что покрытия и модификации поверхностей практически не влияют на стойкость поверхности к коррозии. Однако это относится не ко всем типам покрытий. Покрытия на основе Cr и CrAl показали хорошие результаты в коррозионных тестах, но это все же не повлияло на величину сорбированного образцами водорода и кинетику его выделения в процессе термодезгазации.

Выделяется из общей картины образцы с покрытиями на основе хрома (как магнетронного, так и вакуумно-дугового). Кинетика выделения водорода из таких образцов оказывается отличной от других. Для этих покрытий характерно смещение максимума термодесорбции в сторону высоких температур, что говорит, во-первых, о существенном снижении скорости поверхностных процессов, а, во-вторых, о слабом влиянии технологии нанесения на характеристики покрытия. Количество выделяющегося из них водорода также отличаются незначительно.

Более подробно приведем сравнение характера термодесорбции водорода из образцов с различными покрытиями и способами обработки поверхности после 480 ч автоклавных испытаний (рис. 2–4). Разделим образцы на несколько групп:

I. Группа, для образцов из которой спектры термодесорбции имеют характер, сходный с термодесорбцией из исходных образцов (см. рис. 4):

1. Исходный;
2. Обработанный сухим льдом;
3. MAO ДСК;
4. MAO ДЧК;
5. SAO стеклом;
6. Ti с миксингом.

Спектры термодесорбции водорода для этих образцов отличаются друг от друга лишь величиной максимума скорости термодесорбции и небольшим сдвигом этого максимума в сторону более низких температур с ростом концентрации водорода в образце. Такое изменение положения максимума на температурной шкале может быть объяснено вторым порядком реакции десорбции водорода с поверхности, притом, что константы скорости десорбции для различных образцов из этой группы имеют близкие значения. Внешне эти

образцы также имеют сходный вид. Они покрыты черным окислом, характерным для исходного образца.

II. Образцы с покрытием из хрома (см. рис. 3):

1. Cr магнетронное напыление;
2. Cr электродуговое напыление.

Эти образцы имеют схожий внешний вид и характер ТДС. Как уже отмечалось, их отличительной особенностью является остроконечный максимум скорости десорбции при температуре 1000 °С, что связано с замедлением скорости поверхностных процессов на этих покрытиях. Такая особенность сохраняется для образцов с магнетронным и электродуговым напылением с временами экспозиции в водяном паре вплоть до 480 ч автоклавирования. Это говорит в пользу хорошей стойкости этих покрытий в атмосфере водяного пара. Однако при 720 ч автоклавных испытаний характер кинетики термовыделения водорода для образцов с магнетронным напылением несколько меняется. Максимум скорости выделения наблюдается уже при температурах ниже 1000 °С (970–980 °С) (рис. 2), в то время как для электродугового напыления положение максимума сохраняется прежним (при 1000 °С).

III. «Особенные» образцы (см. рис. 2):

1. CrAl.

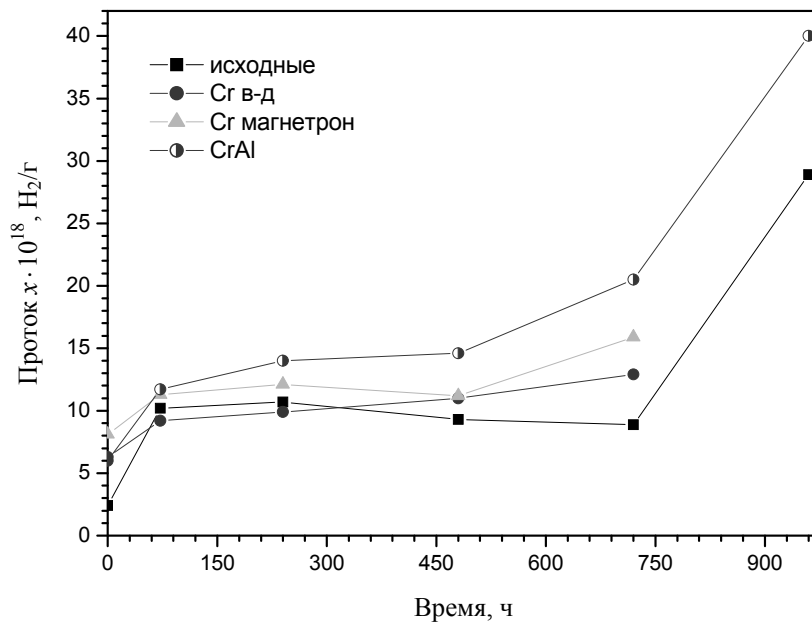
При отличных антикоррозионных свойствах, позволяющих сохранять внешний вид образца при временах экспозиции вплоть до 480 ч, образцы с этим типом покрытия демонстрируют значительное выделение водорода после автоклавных испытаний, почти двукратно превышающее выделение из образцов без обработки поверхности.

2. (CrAl-Al) 8 слоев.

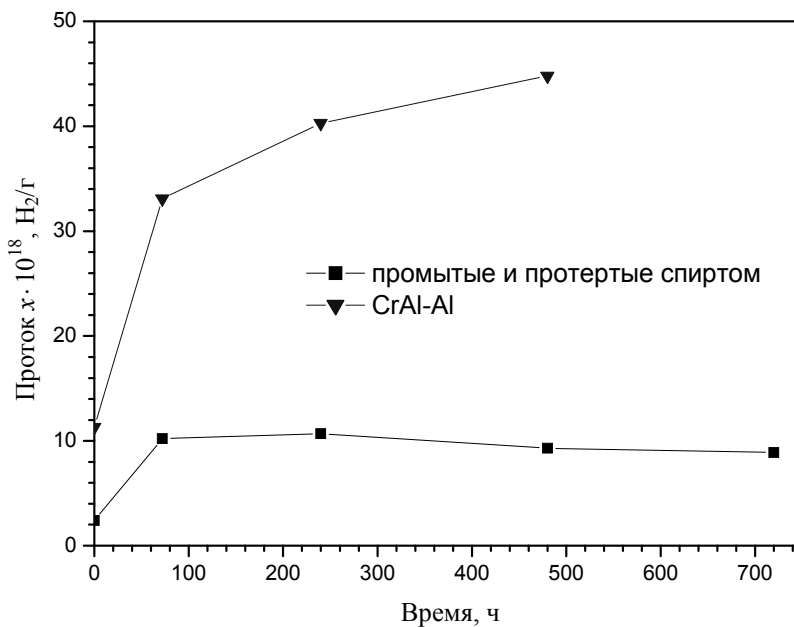
В атмосфере водяного пара быстро корродирует с образованием рыхлого окисла темно-фиолетового цвета. Спектр термовыделения водорода имеет характерный вид, отличающийся от спектров для других образцов наличием дополнительных максимумов и многократным превышением интегрального выделения водорода.

Кинетика насыщения образцов водородом в пароводяной среде

Далее на рис. 4, а, б, в изображены результаты суммарного количества водорода сорбированного образцами.



а)



б)

Рис. 4. Кинетика насыщения образцов водородом, прошедших до и после автоклавирования в атмосфере пара деаэрированной воды при температуре 400 °С и давлении 200 атм (см. также с. 120)

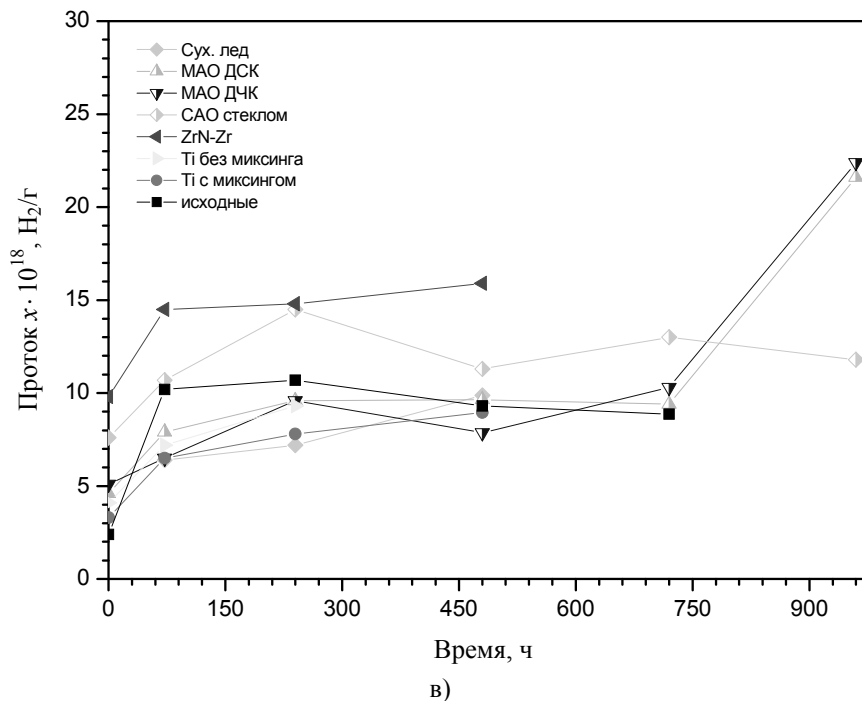


Рис. 4. Окончание

Анализ полученных результатов

Из рис. 4, а, б, в видно, что концентрация водорода в образцах с исходной поверхностью после автоклавных испытаний в течение от 3 до 30 суток (суммарно) практически не меняется (более того, можно заметить тенденцию к снижению концентрации) и находится на весьма низком уровне $8\text{--}10 \cdot 10^{18} \text{ H}_2/\text{г}$. Сходный характер кинетики насыщения наблюдается для большинства исследованных образцов кроме CrAl и (CrAl-Al). Однако из них только CrAl может рассматриваться в качестве перспективного покрытия, поскольку образцы с покрытием (CrAl-Al) накапливают водород в количествах, вчетверо превышающих накопление в непокрытых образцах, а покрытие не обладают заметными антикоррозионными свойствами.

На образцах, прошедших обработку в пароводяной среде в течение 40 и 60 суток (исходные, MAO ДЧК, MAO ДСК, CrAl), наблюдается существенное увеличение содержания водорода (в 2 и более раз) по сравнению с образцами после 30 суток испытаний. Такое резкое увеличение скорости насыщения водородом может быть объяснено двумя причинами.

1. При больших временах автоклавирования оксидный слой на поверхности циркония меняет свою структуру, становится более рыхлым, чем при малых временах. В силу этого меняется и кинетика насыщения циркониевого сплава водородом. Подобный эффект хорошо известен и описан в литературе для случая увеличения скорости коррозии. Однако вызывает удивление тот

факт, что такое изменение происходит одновременно для образцов с сильно различающимися состояниями поверхности. Скажем, образцы с покрытием CrAl значительно отличаются от непокрытых образцов и по внешнему виду поверхности и по величинам коррозионного привеса.

2. Альтернативное объяснение может заключаться в том, что на величину накопления водорода в образцах влияет не столько полное время автоклавных испытаний (которое играет ключевую роль в коррозионных испытаниях), сколько время, проведенное образцом в автоклаве, с момента перезагрузки образцов. Т. е. время последнего цикла насыщения. Вероятно, что процесс медленного остывания автоклава перед вскрытием, а особенно смена воды в автоклаве перед последующим циклом нагрева, приводят, возможно, к удалению значительной части водорода из образцов. Концентрация водорода при этом падает до уровня близкого к начальному, и последующее насыщение идет, начиная именно с этого уровня. А это приводит к тому, что накопленная концентрация водорода «забывает» всю предысторию, прошедшую до последнего цикла автоклавирования. При этом концентрация водорода будет определяться главным образом лишь временем последнего периода автоклавных испытаний.

На следующем рис. 5 представлены зависимости накопления водорода в некоторых образцах, прошедших длительное автоклавирование, от времени последнего непрерывного периода автоклавирования. (Необходимо отметить, что испытания в течение 40 суток проводились в ходе одного непрерывного периода автоклавирования. Видно, что заметный излом на этой зависимости после 10 суток наблюдается только для непокрытых образцов. Для остальных образцов эта зависимость близка к линейной, что говорит в пользу выдвинутой гипотезы.

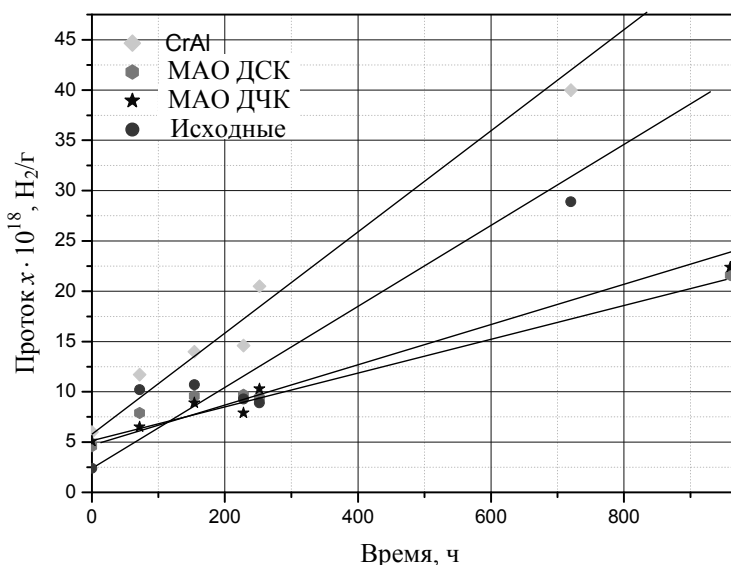


Рис. 5. Кинетика насыщения образцов водородом, прошедших до и после автоклавирования в атмосфере пара деаэрированной воды при температуре 400 °С и давлении 200 атм. По оси абсцисс отложено время последнего непрерывного цикла автоклавирования

Заключение

В результате можно сделать вывод, о затруднительности выбора наиболее эффективного защитного от водорода покрытия по результатам автоклавных испытаний, проводящихся с перерывами на выгрузку части образцов, длительными периодами охлаждения и сменой воды в автоклаве. Это связано с тем, что такие перерывы, вероятно, приводят к снижению концентрации водорода в образцах, в результате чего накопление водорода определяется, главным образом, временем последнего непрерывного цикла автоклавирования. Для получения результатов, позволяющих делать с их помощью однозначные выводы о защитных свойствах покрытий, необходимо организовать проведение автоклавных испытаний по схеме, исключающей промежуточное охлаждение автоклава с образцами, а также сократить до минимально возможного время охлаждения в конце автоклавных испытаний.

INVESTIGATION OF HYDROGEN SORPTION KINETICS ON ZIRCONIUM SAMPLES IN WATER STEAM ATMOSPHERE

E. A. Denisov, P.V. Shestakov, M.V. Stolbova, S.V. Ivanova¹, I. A. Khazov²

Saint-Petersburg State University, Physics faculty

¹Institute of industrial nuclear technologies, NIINU MIFI

²NTC INTEKO

denisov70@bk.ru

For increasing corrosion stability of zirconium fuel element cover method of modification surface or coating defense layers was offered. In work kinetics definition experiments of saturation zirconium samples in the atmosphere of water steam (pressure 200 bar, temperature 400 °C). Samples had produced from fuel elements. Samples with any methods of modification surface were explored. Also chrome-based coatings were investigated. Results of thermisorbtion where observed. Where received results, which says that most of the coatings and methods of modifications surfaces hadn't influence on the corrosion stability. Also hypnotizes of integral influence of autoclave time was formulated.