

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ЦИРКОНИЕВЫМ СПЛАВОМ Э-110 МЕТОДОМ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ

*Д. В. Альбот<sup>1</sup>, В. В. Витошнев<sup>1</sup>, Е. А. Денисов<sup>1</sup>, С. В. Иванова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Для исследования взаимодействия водорода с циркониевым сплавом впервые был применен метод водородопроницаемости. С его помощью были измерены основные термодинамические константы взаимодействия, такие как предельная растворимость водорода в циркониевом сплаве и константа Сивертса.

## Введение

На сегодняшний день вопрос защиты металлов от коррозии является крайне актуальным. Особо остро эта проблема рассматривается в атомной энергетике. Это связано с тем, что для изготовления ТВЭЛов (тепловыделяющих элементов) атомных станций, используются сплавы на основе циркония, поскольку они, как и сам цирконий, обладают малым сечением поглощения тепловых нейтронов и имеют высокую температуру плавления. На сегодняшний день реакторы в отечественной атомной энергетике (РБМК, ВВЭР-1000, 1500) используют в качестве теплоносителя в первом контуре воду [1]. В результате, в процессе эксплуатации циркониевые конструкции находятся в пароводяной среде, где они особенно подвержены коррозии, в данном случае окислению металла в воде или водяном паре. При этом процесс окисления сопровождается наводороживанием металла, что приводит к значительному ухудшению его конструктивных свойств.

Циркониевые сплавы активно поглощают водород уже при 300 °С, образуя твердый раствор и гидриды: ZrH, ZrH<sub>2</sub>. Наводороживание снижает пластичность материала, а образование хрупких гидридов в местах концентрации напряжений может привести к разрушению изделия в процессе эксплуатации. Для прогнозирования поведения циркониевых сплавов в водородосодержащих средах необходимо определение параметров элементарных процессов взаимодействия водорода с цирконием.

Несмотря на то, что циркониевые сплавы широко используются в атомной энергетике страны, в настоящее время недостаточно данных о диффузии и растворимости водорода в циркониевых сплавах. Была проделана серия работ по изучению взаимодействия циркония с водородом, но все они были проведены при температурах, выше температуры фазового перехода соответствующих сплавов. Научный и практический интерес представляет как раз изучение взаимодействия с водородом циркония, не подвергавшегося структурным изменениям.

Исследование взаимодействия водорода с циркониевым сплавом, представляет научный интерес с точки зрения изучения вопроса гидридообразования и растворимости водорода в металлах.

Целью данной работы, является определение кинетических и термодинамических параметров взаимодействия водорода с циркониевым сплавом. Проведение исследований по проницаемости водорода, сквозь циркониевый сплав, верификация кинетических параметров, полученных методом термодесорбционной спектроскопии. При этом также была поставлена цель провести эксперимент, не допуская нарушение фазовой структуры сплава.

### Образец и методы исследования

Как известно, чистый цирконий имеет несколько фазовых состояний. Наиболее распространены две аллотропические модификации:  $\alpha$ -Zr (с г.п.у. решеткой) и  $\beta$ -Zr (с о.ц.к. решеткой), температура перехода  $\alpha \leftrightarrow \beta$  равна 863 °С. Объектом исследования является сплав циркония с ниобием Э-110.

На фазовой диаграмме (рис. 1) представлены изотермы (р,с) в системе Zr-H.  $\alpha$ -фазе соответствует гексоканальная плотноупакованная (г.п.у.);  $\beta$ -фазе соответствует объемно-центрированная кубическая (о.ц.к.);  $\delta$ -фазе соответствует  $ZrH_2$  гранецентрированная кубическая (г.ц.к.). В рассматриваемом нами сплаве структурно-фазовые изменения начинаются при 610 °С.

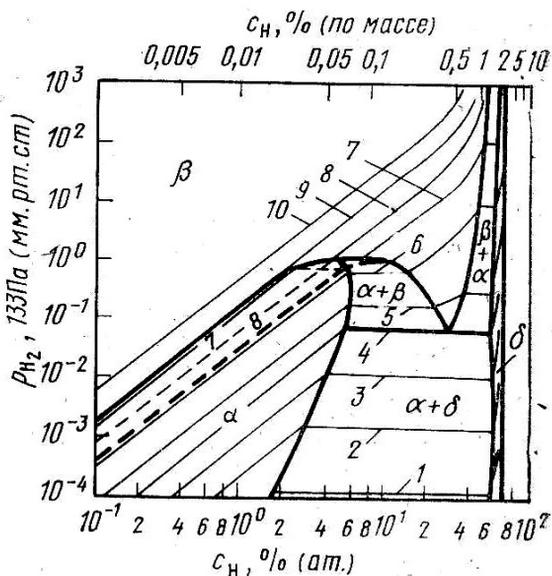


Рис. 1. Изотермы (р,с) в системе Zr-H. 1-400; 2-450; 3-500; 4-550; 5-600; 6-700; 8-900; 9-1000; 10-1100 °С

В существующих работах по определению сорбционно-десорбционных параметров данного материала применялся первоначальный прогрев, который существенно превышал 610 °С. Температура превышалась для того, чтобы

избавиться от плотной оксидной пленки, покрывающей образец и препятствующей проникновению водорода внутрь сплава. При таком прогреве неоднократно менялся фазовый состав сплава, что делает невозможным установить кинетические и термодинамические параметры сплава, находившегося в исходном структурно-фазовом состоянии.

### Методика эксперимента

Для проведения эксперимента по проницаемости использовалась следующая установка (рис. 2):

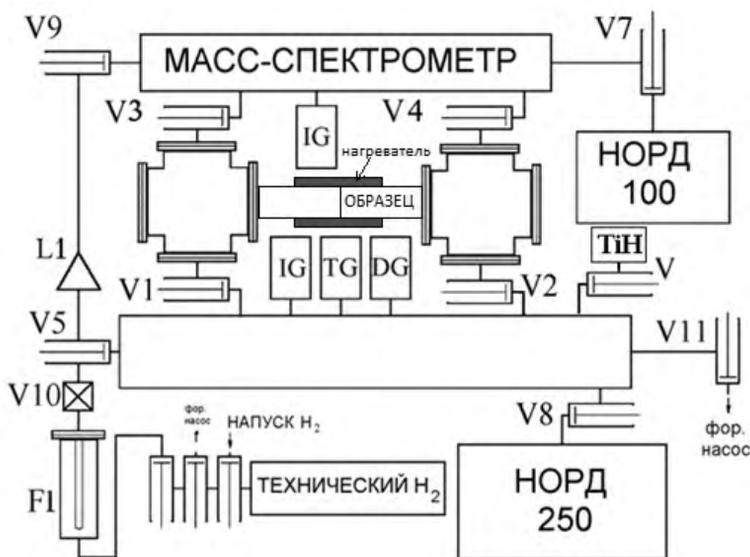


Рис. 2. Схема экспериментальной установки

Установка состоит из системы откачки, системы напуска и очистки водорода, системы регистрации.

Система откачки представляет собой форвакуумный и два магнеторазрядных насоса. Форвакуумный насос откачивает систему до давлений порядка  $10^{-2}$  Торр. Затем два чистовых насоса НОРД-250 и НОРД-100 обеспечивают необходимый вакуум для проведения эксперимента. Система откачки позволяет получить вакуум порядка  $10^{-8}$  Торр.

Водород в установку напускается при помощи гидрида титана. При нагреве из гидрида выделяется водород, а при охлаждении водород сорбируется обратно.

Система регистрации включает в себя квадрупольный масс-спектрометр и три датчика давлений, чтобы охватить наибольший диапазон давлений. Термомпарный-TG и деформационный-DG датчики измеряют давление от атмосферного до  $10^{-4}$  Торр. Ионизационный датчик (IG) работает в диапазоне от  $10^{-3}$  до  $10^{-11}$  Торр.

Фиксированная микротечь L1 служит для калибровки масс-спектрометра по известному потоку водорода.

Чувствительность системы регистрации позволяет обнаружить десорбционный поток на уровне  $10^{12}$  H<sub>2</sub>/с.

Температура образца контролировалась с помощью термопары, а электронный блок управления позволяет линейно нагревать образец со скоростью 0,2 °C/с, с точностью поддержания температуры до 0,5 °C.

### Метод проницаемости

Образец зажимался между двумя прокладками из меди, которые, в свою очередь, сжимаются между двумя конусообразными поверхностями из нержавеющей стали. Сжатие происходит с помощью 4 шпилек с гайками, обеспечивающих суммарное сжимающее усилие ~ 5000 Н. Фотографии составных частей ячейки представлена на рис. 3.



Рис. 3. Ячейка для экспериментов по водородопроницаемости циркониевого сплава

С одной стороны образца проводился напуск водорода, а с другой фиксировался поток десорбции. В качестве образцов были использованы круглые мембраны из циркониевого сплава Э-110 с внешним диаметром 15 мм и рабочей площадью поверхности ~0,8 см<sup>2</sup>.

Важно отметить, что проникающий поток не наблюдался даже при давлениях порядка 40 Торр со входной стороны и более того, даже обработанные мембраны абразивом на воздухе не приводили к изменению ситуации. Это связано с тем, что на воздухе после ошкуривания за время установки образца в камеру происходило нарастание оксидного слоя. Поэтому для того, чтобы избежать обратного образования оксидной пленки, обработка и установка образца в камеру производилась в атмосфере аргона.

Перед проведением экспериментов по проницаемости образец проходил предварительный отжиг в условиях вакуума при давлении остаточных газов  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  Торр до температуры 550 °C. Время отжига составляло 168 часов. Основными компонентом атмосферы остаточных газов в процессе отжига являлись водород и пары воды.

После отжига на нагретый до 550 °C образец подавалось давление водорода. Была проведена серия экспериментов с разными значениями давления от 8

до 16 Торр. При этом проводилась регистрация потока водорода с выходной стороны мембраны при ее постоянной откачке. После того, как поток с выходной стороны мембраны принимал постоянное значение, производилась быстрая откачка заданного давления с входной стороны образца, и регистрировался поток, выделяющийся из образца, с выходной стороны мембраны.

В результате проведенной работы были получены следующие графики зависимости потока десорбции от времени для давлений в 8 и 16 Торр (рис. 4, рис. 5). Следует отметить ряд характерных особенностей, полученных из эксперимента:

1. Чем больше давление водорода на входной стороне, тем больше скорость роста проникающего потока.
2. Стационарный проникающий поток не зависит от давления на входной стороне.
3. Время спада проникающего потока значительно больше времени роста потока.
4. Поток адсорбции значительно больше проникающего потока.
5. Концентрация водорода, накопленного в образце, за время напуска составила 12%, что существенно превышает концентрацию, при которой в Zr начинается образовываться гидридная фаза при соответствующей температуре.

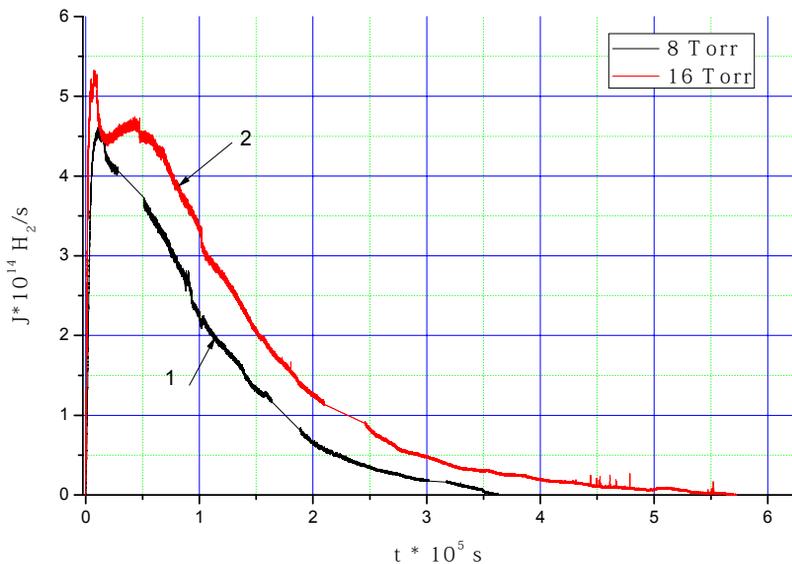


Рис. 4. Зависимость потока десорбции от времени при давлении 8 Торр (1) и 16 Торр (2)

Поскольку диффузионное время при такой температуре намного меньше, чем время, за которое происходит установление постоянного потока через пластину, можно утверждать, что лимитирующей в данном случае является поверхность.

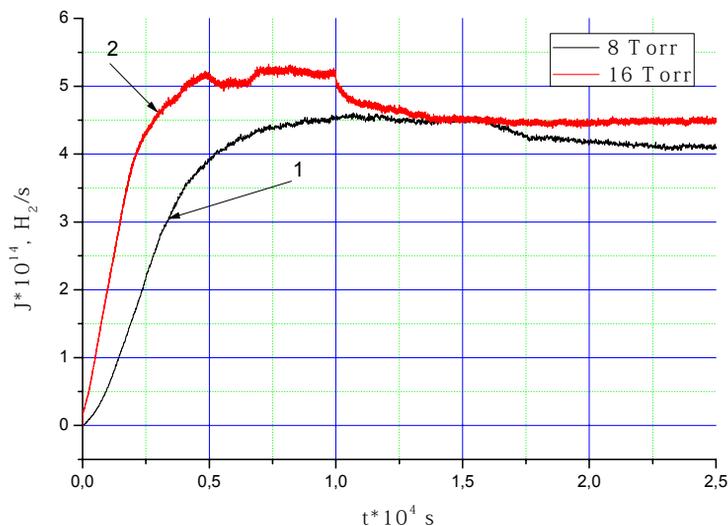


Рис. 5. Зависимость потока десорбции от времени при давлении 8 Торр (1) и 16 Торр (2) (выход потока десорбции на постоянный уровень)

Рассмотрим случай напуска 16 Торр водорода на входную сторону образца. В промежутке времени от 4000 до 15000 секунд (рис. 5 (кривая 2)) поток становится постоянным. Воспользуемся следующей формулой расчета потока адсорбции в закрытом объеме по падению давления в нем:

$$\langle J_{ads} \rangle = \frac{\Delta p V N_A}{\Delta t R T} = s \mu \langle p \rangle S, \quad (1)$$

где  $\Delta p$  – изменение давления водорода в камере за время  $\Delta t$ ,  $V$  – объем камеры,  $s$  – коэффициент прилипания,  $\mu$  – газокинетический коэффициент, описывающий поток молекул водорода на поверхность образца при единичном давлении,  $S$  – площадь поверхности образца,  $\langle p \rangle$  – среднее давление водорода в камере за время  $\Delta t$ .

По полученным из эксперимента данным об убывании давления в камере с входной стороны образца можно получить значение проникающего в образец потока водорода. На рисунке 6 представлен график зависимости проникающего потока от времени в экспериментах при значениях давления с входной стороны образца соответственно 8 Торр и 16 Торр. В эксперименте с давлением порядка 16 Торр с входной стороны использовался датчик давления с меньшей дискретизацией измерения давления, и, как следствие, убывание давления со входной стороны получились с большей погрешностью. Тем не менее, по этим данным можно оценить хотя бы порядок проникающего в образец потока водорода.

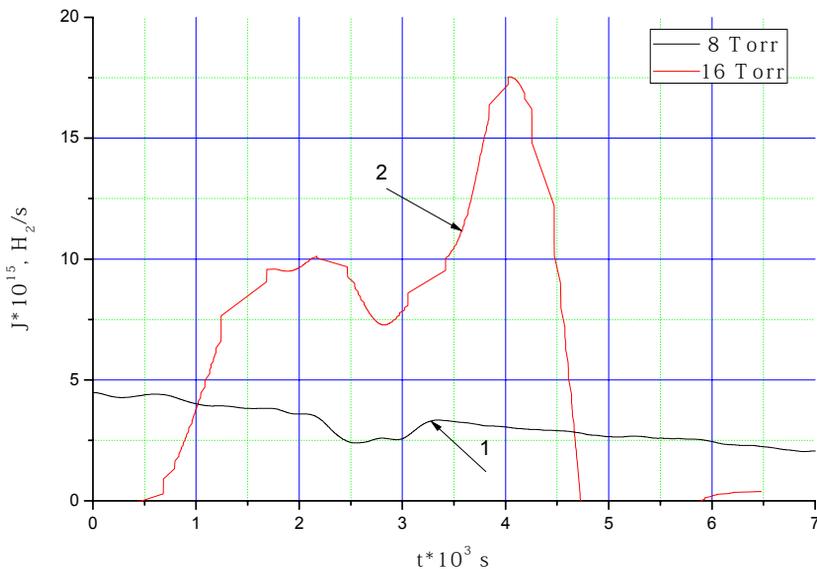


Рис. 6. Зависимость потока адсорбции от времени при давлении 8 Торр (1) и 16 Торр (2)

Таким образом, сравнивая значения потока адсорбции с входной стороны образца и проникающего потока сквозь образец, было установлено, что их величины отличаются в каждый момент времени почти на порядок. Таким образом, получаем, что большая часть сорбированного водорода запасается в виде гидридов и лишь незначительная часть выходит из образца в виде проникающего потока.

В момент выхода потока десорбции с выходной стороны на постоянный уровень концентрация водорода в образце составляет 8 %. Из рис. 1 видно, что для циркония при 550 °С концентрация водорода, при которой начинают образовываться гидриды, составляет 5 %.

Вид полученных зависимостей проникающего потока от времени можно объяснить, пользуясь следующей моделью. В интервале времени от 0 до 4000 секунд наблюдается рост концентрации растворенного водорода в образце, это происходит до того момента пока концентрация не станет равной предельной концентрации – концентрации, после которой в материале начинают образовываться гидриды. В промежутке от 4000 до 15000 (когда поток постоянен) происходит рост гидридов, который поддерживает значение концентрации водорода в образце на предельном значении. После выхода значения проникающего потока на постоянный уровень производится откачка водорода со входной стороны образца и дальнейшая его дегазация. На участке от 15000 до 18000 секунд поток десорбции остается постоянным за счет того что образовавшиеся ранее гидриды поддерживают уровень концентрации. Спустя некоторое время содержание накопленного водорода в гидридах заканчивается и выделение происходит из объема образца.

### Расчетная часть

#### 1) Определение предельной концентрации:

Зная величины потоков в моменты времени, когда концентрация раствора в цирконии была значительно меньше, чем предельная концентрация, мы можем составить выражение для определения предельной концентрации.

$$J_{dec_1} = b^* C_1^2, \quad (2)$$

где  $b^*$  – константа скорости десорбции,  $C_1$  – концентрация водорода в образце в момент времени, когда концентрация водорода в растворе заведомо ниже точки образования гидридов.

В таком случае формула для предельной концентрации водорода в растворе будет выглядеть следующим образом:

$$J_{dec_2} = b^* C_{tss}^2, \quad (3)$$

где  $b^*$  – константа скорости десорбции,  $C_{tss}$  – предельная концентрация водорода в растворе.

Пользуясь формулой Менделеева–Клапейрона, можно определить величину концентрации водорода в растворе в произвольный момент времени:

$$C_1 = \frac{2\Delta p V_k}{kTV_0}, \quad (4)$$

где  $\Delta p$  – изменение давления водорода за интересующий интервал времени,  $V_k$  – объем камеры,  $V_0$  – объем рабочей области образца,  $T$  – температура.

Из формул (2) и (3) получаем выражение для предельной концентрации

$$C_{tss} = C_1 \sqrt{\frac{J_2}{J_1}}. \quad (5)$$

В результате проделанной работы оказалось возможным посчитать величину предельной растворимости и константу Сивертса только для эксперимента с напуском 8 Торр водорода с входной стороны образца. Это обусловлено тем, что датчик давления в камере с входной стороны мембраны обладал малой дискретностью измерения давления, а, так как давление водорода в результате эксперимента изменялось в камере на малую величину, этим датчиком не удалось зафиксировать точные изменения давления водорода с входной стороны образца.

В качестве точек  $J_1$  и  $J_2$ , выбирались значения потоков в момент времени 1000 с и 11000 с. За это время давление в камере с входной стороны образца изменилось на 0,056 Торр. Таким образом в результате вычислений оказывается, что при 550 °С значение предельной концентрации водорода в циркониевом сплаве Э-110, при котором наблюдается равновесие между гидридной фазой и фазой твердого раствора, оказывается равным  $C_{tss} = 1,34 \cdot 10^{20}$  1/см<sup>3</sup> (для 8 Торр), что составляет 5,6 ат. %.

Согласно результатам, полученным в работе [2] предельная растворимость водорода в сплаве Zr-1%Nb при 550 °С составляет 6,5 ат. %, что не совпадает с нашим результатом. Причину этого можно объяснить тем, что в работе [2] для снятия оксидного слоя существенно превышалась температура фа-

зового перехода сплава Э-110. В нашем случае величина  $C_{tss}$  была измерена при температурах, меньших температуры, при которых начинаются структурные изменения в сплаве.

## 2) Определение константы Сивертса растворимости водорода в циркониевом сплаве Э-110, по результатам метода проницаемости:

Расчет растворимости производится по формуле

$$\Gamma = \sqrt{\frac{s\mu}{b^*}}, \quad (6)$$

где  $b^*$  в данном случае определяется следующим выражением.

$$b^* = \frac{J_{dec}}{C_{tss}^2}, \quad (7)$$

где  $C_{tss}$  – предельная концентрация водорода,  $J_{dec}$  – поток десорбции в момент времени, когда концентрация водорода в фазе твердого раствора является предельной.

Произведение  $s\mu$  рассчитывается из уравнения (1).

Подсчет константы Сивертса был проведен также только для давления водорода 8 Торр. Подставляя в формулу (1) уже использованные для вычисления значения предельной растворимости величины для  $\Delta p = 0,056$  Торр, и  $\Delta t = 1000$  с, определяем значение  $s\mu$ . Далее, определяя  $b^*$  по формуле (7) и подставляя полученные значения в формулу (6), получаем значение константы Сивертса равное:

$$\Gamma = 2,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \text{ Торр}^{-1/2}.$$

В работе [3] константа растворимости водорода в сплаве Zr-1 %Nb определялась при температурах 950–1450 °С, т. е. в области температур, соответствующих  $\beta$ -цирконию. После экстраполяции константы Сивертса в область низких температур при значении температуры  $T = 550$  °С получалось значение, равное  $\Gamma = 3,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ Торр}^{-1/2}$ , что значительно превосходит значение из работы [2] и полученное в нашей работе. Этот факт также можно объяснить различием в фазовом составе образцов, а также большой погрешностью экстраполяции константы Сивертса в область низких температур.

## Выводы

В данной работе были проведены эксперименты по определению параметров взаимодействия водорода со сплавом Э-110 методами, не допускающими изменений в структурно-фазовом строении материала.

1. Отработана методика проведения экспериментов по водородопроницаемости для определения параметров взаимодействия водорода с циркониевым сплавом, исключая структурно-фазовые переходы в нем.

2. Показано, что определяющее влияние на накопление и транспорт водорода в цирконии оказывает низкая скорость адсорбционно-десорбционных

процессов. Установление «стационарного» потока в методе проницаемости связано с образованием гидридной фазы циркония, а его величина определяется предельной растворимостью водорода в цирконии.

3. Показано, что метод проницаемости позволяет в одном эксперименте определить такие важнейшие параметры, как равновесная растворимость водорода в цирконии (константа Сивертса) и предельная растворимость, при которой начинается образование гидрида циркония.

4. При  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Gamma = 2,4 \cdot 10^{21}\text{ см}^{-3}\text{ Торр}^{-1/2}$ ,  $C_{\text{iss}} = 5,6\text{ ат.}\%$

5. Сравнение результатов, полученных методом проницаемости, с литературными данными позволяет сделать вывод о применимости данного метода для определения ряда параметров взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами.

При этом метод проницаемости обладает тем преимуществом, что с его помощью одновременно определяется два основных параметра, а эксперименты проводятся при температурах, при которых структурно фазовый состав сплава остается неизменным.

Данная работа была выполнена при поддержке гранта СПбГУ 11.38.68.2012.

### Список литературы

1. Святкин А. М.. Поведение оболочек ТВЭЛов реакторов с водой под давлением в экспериментах, моделирующих условия аварий с потерей теплоносителя: Автореферат. Москва: Государственный научный центр «Научно-исследовательский институт атомных реакторов», 2009.

2. Yamanaka S., Higuchi K., Miyake M. Hydrogen solubility in zirconium alloys // *J. of Alloys and Compounds*. 1995. 231. P. 503–507.

3. Martin Steinbruck, Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures // *J. of Nuclear Materials*. 2004. 334. P. 58–64.