

КИНЕТИКА ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДОРОДА В ДВУХСЛОЙНЫХ ДИФFUЗИОННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ И ПАЛЛАДИЯ

*Г.П. Глазунов, В.М. Ажажа, А.А. Андреев, Д.И. Барон, Е.Д. Волков,
А.Л. Конотопский, И.М. Неклюдов, А.П. Свиначенко*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина*

Исследуется водородопроницаемость циркониевых и Zr-1%Nb-покрытий на палладии. Анализируются различия кинетики поведения водорода для двух систем и предлагаются возможные механизмы для их объяснения. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения возможности снижения концентрации изотопов водорода в конструкционных материалах атомной энергетики.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование кинетики поведения изотопов водорода в конструкционных материалах, в частности цирконии, является важной проблемой атомной энергетики и термоядерной энергетики будущего. Проведенное ранее [1, 2] изучение проникновения водорода в двухслойных (биметаллических) системах, состоящих из пленки исследуемого материала и подложки из палладия, показало принципиальную возможность отвода водорода (его изотопов) в такой схеме не только из пленок металлов, растворяющих водород эндотермически (Mo, Ni, Cr и др.), но и из металлов, растворяющих водород экзотермически и образующих гидриды (Zr, Ti, Nb). Водород в этих экспериментах подавался со стороны пленки исследуемого металла, и палладий играл роль своеобразного насоса, откачивающего водород из покрытия. Представляло интерес посмотреть, как будет вести себя данная система при подаче водорода со стороны палладия, когда не только резко возрастает плотность потока водорода (палладий работает в этом случае как своеобразный «компрессор» водорода [3]), но и изменяется его состояние (в объеме палладия водород находится в атомарном и ионизированном состоянии, аналогичном плазме [4]). Изучение проницаемости материала при воздействии «ударно» высоких потоков водорода из палладия может быть удобным методом исследования водородного разрушения и испытания конструкционных материалов при их разработке. В качестве исследуемых материалов был выбран цирконий (КТЦ-100) и сплав (Zr-1%Nb) (КТЦ-110), использующийся в атомной энергетике в качестве конструкционного материала тепловыделяющих элементов и топливных каналов.

2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Образцы для исследования представляли собой Pd-трубки диаметром 0,6 x 0,25 мм и длиной 190 мм, закрепленные в модуле диффузионной системы, который включает в себя фланец из нержавеющей стали, электроизолятор и медный токоподвод (рис. 1).

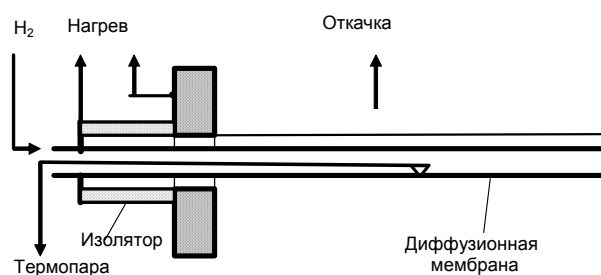


Рис. 1. Схема эксперимента

Измерение изобар и изотерм проницаемости проводилось по методике, изложенной в [2, 3, 5]. Наружная поверхность трубки-мембраны была обращена в вакуумную камеру, которая откачивалась турбомолекулярным насосом, в то время как внутренняя поверхность соприкасалась с водородом при различных давлениях. Мембрана нагревалась прямым пропусканием электрического тока. Температура контролировалась при помощи хромель-копелевой термомпары, расположенной внутри трубки-мембраны.

Удельный поток водорода j через мембрану измерялся методом постоянного давления. Во время эксперимента сначала откачивалась вакуумная камера до давления около $5 \cdot 10^{-4}$ Па, затем начинался нагрев мембраны до максимально возможной температуры $T=973$ К. После откачки газов, десорбирующихся из мембраны во время нагрева, в камере опять устанавливалось давление около $5 \cdot 10^{-4}$ Па, и к внутренней стороне трубки прикладывалось заданное давление водорода в интервале $10^2 \dots 10^5$ Па. При этом давление водорода в вакуумной камере постепенно возрастало. Когда давление p в вакуумной камере устанавливалось на постоянном уровне, производилось его измерение. Зная это давление и

скорость откачки S , можно рассчитать поток водорода через мембрану или удельный поток водорода согласно уравнению $j = pS/F$, где F – эффективная площадь поверхности мембраны.

Отработка технологии нанесения покрытий вакуумно-плазменным методом на длинномерные трубчатые образцы и осаждение покрытий из КТЦ-100 (Zr), КТЦ-110 (Zr-1% Nb) осуществляли на серийной установке «Булат-6» [6]. Катоды, изготовленные из указанных материалов, имели диаметры 80 (КТЦ-110) и 60 мм (КТЦ-100). Расстояние от катода к подкладке составляет 250 мм. Условия осаждения пленок были такими: ток дуги 100 А, напряжение на подкладке 100 В, давление остаточных газов $2,66 \cdot 10^{-3}$ Па. Перед нанесением пленок на образцы подавали отрицательный потенциал 1000 В, и при силе тока дуги 100 А проводили очистку их поверхности бомбардировкой ионами циркония в течение 3 мин. Для получения однородного покрытия образец в процессе осаждения вращали со скоростью 9 об/мин; время осаждения 2 ч. Толщина покрытия определялась методом взвешивания и составляла 8 (Zr) и 12 мкм (сплав КТЦ-110). На поверхности покрытий наблюдалась небольшая капельная составляющая. Важным моментом является однородность покрытия по длине образца. Поэтому перед нанесением покрытий на образцы проводились исследования однородности пленки по толщине. При диаметре катода 80 мм покрытия достаточно однородные при длине ~ 20 см (рис. 2). При диаметре катода 60 мм толщина покрытия на краях приблизительно на порядок величины меньше, чем в центре (рис. 3).

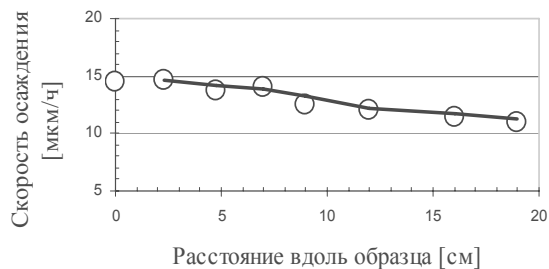


Рис. 2. Толщина пленки циркония вдоль образца

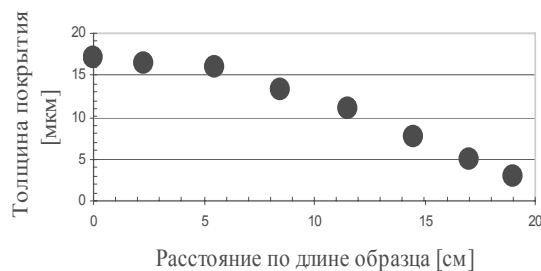


Рис. 3. Толщина пленки сплава КТЦ-110 вдоль образца

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из энергетической диаграммы (рис. 4) видно, что на границе гидридообразующая пленка-

палладий имеется потенциальный барьер, обусловленный разницей в теплотах растворения. Картина может осложняться наличием переходного слоя на межфазной границе металлическая пленка-палладий. Его состояние (толщина, наличие примесей, образование интерметаллидов и т. д.) может сказываться на кинетике проникновения водорода в биметаллической системе. Ранее показано [2], что при достаточно низких давлениях водорода ($p_{H_2} < 0.133$ Па) вероятность проникновения его через такие мембраны (Ti-Pd, Zr-Pd, Nb-Pd) не зависит от времени, т.е. через эти мембраны устанавливается стационарный проникающий поток. Это свидетельствует о том, что граница гидридообразующая пленка-палладий преодолевается и со стороны гидридообразующих металлов, а энергия дегазации водорода из этих металлов существенно выше потенциального барьера на границе металл-металл. Такое соотношение барьеров на границах пленки делает возможным эффективное удаление водорода из пленок, экзотермически растворяющих водород металлов.

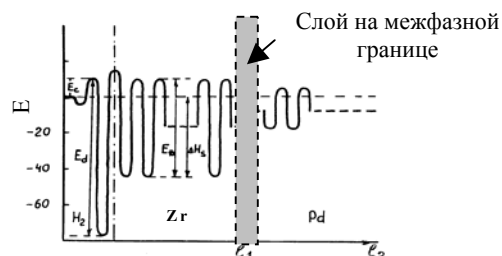


Рис. 4. Потенциальная диаграмма взаимодействия водорода в системе гидридообразующая пленка-Pd: E_c – энергия активации хемосорбции; E_d – энергия активации рекомбинации и десорбции; ΔH_s – энтальпия растворения; E_{D_0} – энергия активации диффузии в объеме

Температурные зависимости вероятности проникновения для биметаллических систем Zr-Pd и Nb-Pd при низких давлениях водорода (водород в этих экспериментах подавался со стороны металлической пленки) приведены на рис. 5.

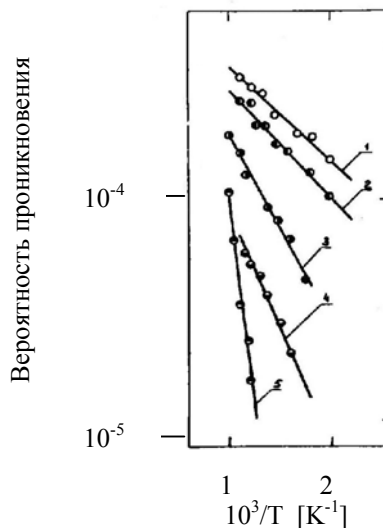


Рис. 5. Температурные зависимости водородопроницаемости ($p = 0,133$ Па) образца без покрытия (1), с покрытием 1 мкм Ti (2); 0,5 мкм Ti (3); 1 мкм циркония (4) и ниобия (5)

Расчет энергий активации проницаемости по наклонам прямых дает следующие значения: для циркония – 16,6 кДж/моль, для ниобия – 17,6 кДж/моль. Для сравнения энергия активации водородопроницаемости палладия без покрытия составляет 15,5 кДж/моль [7]. Эти значения сильно отличаются от литературных данных для массивных образцов [8]: 37,6 для циркония и 21,7 кДж/моль для ниобия. Кроме того, для пленок циркония не выполняется первый закон Фика – с ростом толщины пленок водородопроницаемость растет (рис. 6).

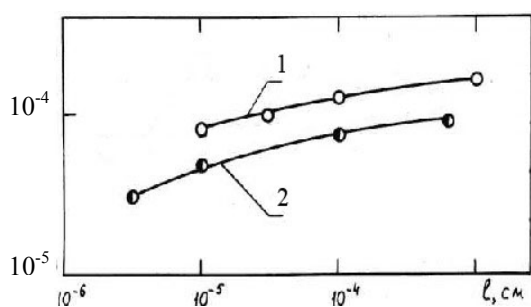


Рис. 6. Зависимость вероятности проникновения водорода через пленки титана (1) и циркония (2) от их толщины

Заметим, что для ниобия наблюдается такая же необычная зависимость. Это явление можно объяснить исходя из предположения, что с ростом толщины существенно увеличивается открытая пористость пленок и, как следствие, возрастает скорость поверхностных реакций. Данное предположение не противоречит теории диффузионного порообразования Лифшица-Слезова [9, 10] и подтверждалось для целого ряда металлических покрытий [11]. Зависимость водородопроницаемости пленок циркония и ниобия от давления также не подчиняется закону Фика: вместо классической зависимости $j \sim p^{0,5}$, где j – удельная скорость проникновения водорода; p – давление на входе мембраны, наблюдается $j \sim p$.

Из этого можно сделать вывод, что не диффузия в объеме, а процессы на поверхности металлических пленок Zr и Nb являются лимитирующей стадией процесса. Заметим, что для хорошего обезгаживания циркония и ниобия необходимы очень высокие температуры (1600 и 1950 К соответственно). По условиям эксперимента максимальная температура прогрева образцов не могла превышать 1000 К. Поэтому на кинетику проникновения водорода в системах Zr-Pd и Nb-Pd значительное влияние могут оказывать примеси на поверхности, окислы и нитриды, которые не удается удалить стандартной методикой очистки мембран – прогревом в вакууме и в атмосфере водорода.

Температурные зависимости водородопроницаемости пленок циркония (КТЦ-100) и сплава (Zr-1%Nb), а также зависимости от давления (изотермы), измеренные в режиме, когда водород подавался со стороны палладия, приведены на рис. 7-9. Для того чтобы избежать разрушения пленки из-за образования гидридов, давление водорода снижалось до величин $10^3 \dots 10^4$ Па, при которых еще можно было измерить поток через мембрану. Величина энергии активации водородопроницаемости для пленки циркония, определенная по наклону прямой (см. рис. 7, нижняя кривая), составляет величину $(14,24 \pm 1)$ кДж/моль, т.е. близкую к значению, измеренному для молекулярного водорода при его подаче со стороны циркониевой пленки. Неоднократное термоциклирование (нагрев до 973 К и охлаждение) мембраны в процессе измерения водородопроницаемости и повышение давления водорода приводит к резкому росту проницаемости (см. рис. 7, 8) из-за разрушения циркониевого покрытия, которое, однако, не носит катастрофического характера (рис. 10). Энергия активации проницаемости при этом не меняется и составляет 14,82 кДж/моль.

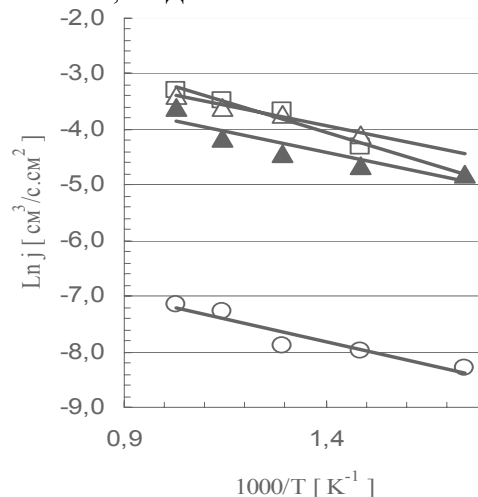


Рис. 7. Температурные зависимости (изобары) водородопроницаемости для Pd-образца без покрытия (\square), с Zr-покрытием толщиной 12 мкм (\circ) при давлении $1,33 \times 10^4$ Па, (\blacktriangle) – при давлении 10^5 Па, с покрытием 8 мкм из сплава КТЦ-110 (Δ) при давлении 10^5 Па

Иная картина в случае сплава КТЦ-110. Как видно из рис. 7, абсолютная величина скорости проникновения через двухслойную систему Pd-(Zr-1%Nb) практически не отличается от таковой для чистого палладия. Абсолютная величина потока водорода через Zr-пленку даже при высоких давлениях водорода существенно ниже, чем в случае пленки сплава КТЦ-110, когда покрытие практически полностью разрушается после первых циклов измерения проницаемости.

Исследование морфологии поверхности покрытия на образцах после проведенных измерений проницаемости показали (рис. 11, 12), что пленки в результате воздействия мощных потоков водорода из

палладия сильно деформируются и после многократных измерений проницаемости разрушаются. В результате деформации пленка приобретает вид своеобразной «шагреневой кожи» с волнообразными периодическими образованиями в двух направлениях – вдоль оси трубки и поперек. По мере увеличения количества измерений, т.е. термоциклирования в атмосфере водорода, период этих образований уменьшается в несколько раз (от нескольких мм до 0,2...0,3 мм). Эти значения значительно выше расстояний между характерными периодическими полосами (10...40 мкм) на поверхности трещин, наблюдавшимися в работе [12] на гидрированных образцах сплава (Zr-2,5%Nb), как результат явления замедленного гидридного растрескивания. Несмотря на это, деформация и разрушение пленок в нашем случае могут быть связаны с этим явлением. Из-за разницы в коэффициентах термического расширения палладия и циркониевого сплава в пленке возникают напряжения, направленные как вдоль оси трубки, так и поперек. Поэтому пластинки гидридов формируются по этим двум направлениям и способствуют образованию трещин и волнообразных структур такой сложной формы.

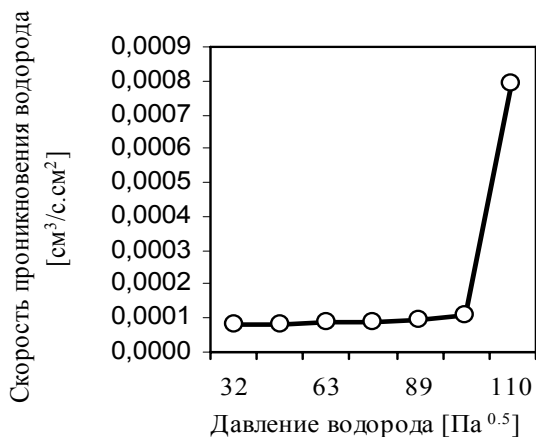


Рис. 8. Зависимость скорости проникновения водорода через Pd-Zr от давления водорода при температуре 973 К

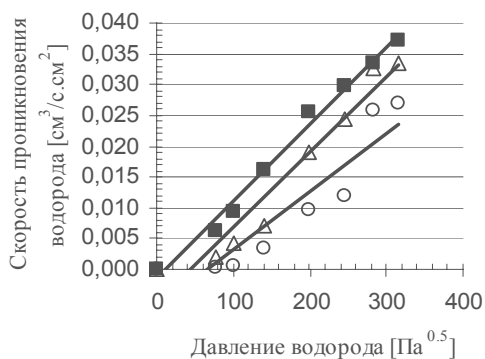


Рис. 9. Зависимости скорости проникновения водорода от давления водорода (изотермы, T=973 К) для Pd-образца без покрытия (■), с покрытием 12 мкм из циркония (○) и с покрытием 8 мкм из сплава КТЦ-110 (△)

покрытием 12 мкм из циркония (○) и с покрытием 8 мкм из сплава КТЦ-110 (△)

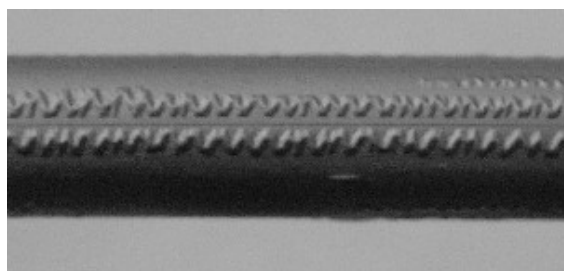


Рис. 10. Образец с 12 мкм Zr после 5 циклов термоциклирования и наводороживания

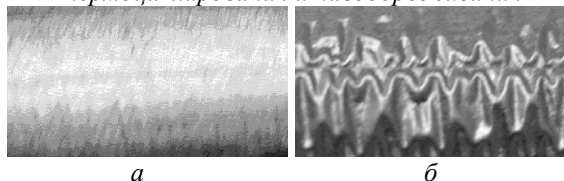


Рис. 11. Вид поверхности образца (x10) до (а) и после измерений водородопроницаемости (б)

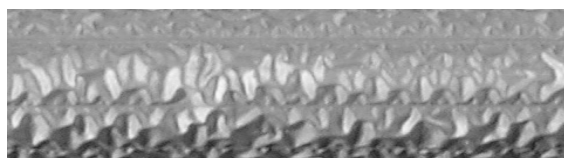


Рис. 12. Вид поверхности образца (x10) после 5 циклов наводороживания и прогрева

Другой причиной разрушения и отслоения покрытий могут быть фазовые превращения и образование гидридов на межфазной границе палладий-пленка. Для выяснения «гидридной» природы наблюдаемого эффекта были проведены дополнительные эксперименты по наводороживанию плоских Pd-(Zr-1%Nb) образцов при комнатной температуре. Время выдержки в атмосфере водорода при давлении 1 атм составляло около 110 ч.

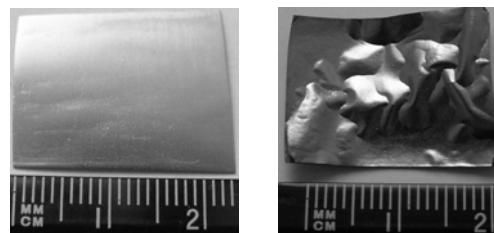


Рис. 13. Исходный вид образца Pd-(Zr-1%Nb) перед насыщением водородом (слева) и после насыщения в течение 110 ч (справа)

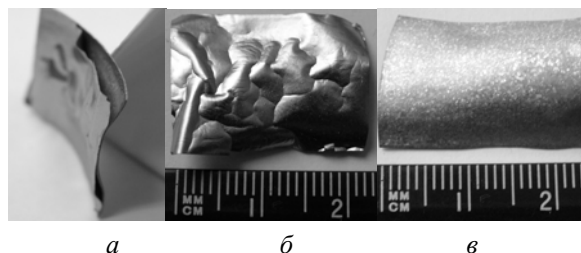


Рис. 14. Вид образца Pd-(Zr-1% Nb) по истечении 115 ч после начала наводороживания (а), (Zr-1% Nb) пленка (б) и Pd-подложка (в) после расслоения

Из рис. 13 видно, что после длительной экспозиции в атмосфере водорода пленка деформируется и отслаивается от подложки. Заметим, что периодичности в данном случае не наблюдается. Далее с течением времени пленка продолжает отслаиваться, будучи уже не в атмосфере водорода, а в воздухе (рис. 14,а) и, в конце концов, полностью отслаивается от подложки (см. рис. 14,б, в). Следует отметить, что отслоение происходит не из-за плохой адгезии пленок, так как вес палладиевой подложки существенно уменьшается (материал подложки отрывается вместе с циркониевой пленкой), а, скорее всего, по причине больших поперечных напряжений на границе разных фаз α и β при фазовом переходе водорода в палладию. Несмотря на то, что область рабочих давлений и температур мембраны была выбрана вне области формирования β -фазы, нельзя полностью исключить возможность образования зародышей этой фазы в приграничной с цирконием области. Наличие ниобия может служить катализатором для образования гидридов на межфазной границе, усиливая эффекты деформирования и отрыва пленки.

Конечно, для уточнения физических механизмов проникновения водорода в двухслойной системе Zr-Pd, природы наблюдаемых эффектов и установления их связи с процессами гидридообразования и фазовых превращений на межфазной границе необходимы дальнейшие исследования, в том числе с привлечением методов металлографии и электронной микроскопии.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследования проникновения водорода в двухслойных диффузионных системах Zr-Pd и (Zr-1%Nb)-Pd показали, что водород проникает через межфазную границу пленка-палладий как со стороны циркония, так и со стороны палладия, что может быть использовано для снижения концентрации водорода в конструкционных материалах на основе гидридообразующих металлов. Во втором случае при достаточно низких давлениях водорода обеспечивается повышение его концентрации выше равновесной растворимости в цирконии и циркониевых сплавах, что, в свою очередь, приводит к образованию гидридов, способствующих деформированию и разрушению пленок этих материалов. Причем для чистого циркония масштаб этих разрушений существенно ниже, чем для сплава КТЦ-110.

Следовательно, для получения сведений о кинетике поведения водорода в цирконии и его

сплавах в экспериментах необходимо не выходить за область концентраций водорода, соответствующих его предельной растворимости. С другой стороны, изучение проницаемости материала при воздействии «ударно» высоких потоков водорода из палладия служит удобным методом исследования водородного разрушения и испытания конструкционных материалов при их разработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.П. Глазунов, Н.А. Косик, В.Б. Юферов, А.П. Свиноренко, В.М. Ажажа. О возможном влиянии распыления материалов термоядерных установок на работу мембранных насосов //ЖТФ. 1981, т. 51, № 10, с. 2139–2141.
2. Г.П. Глазунов. Исследование влияния тонких металлических пленок на водородопроницаемость палладиевых мембран при низких давлениях //Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники». 1995, в. 1(1), с. 72–80.
3. G.P. Glazunov et al. Kinetics of hydrogen permeation through W-Pd bimetallic systems //Problems of Atomic Science and Technology. Series "Plasma Physics"(11). 2005, N 2, p. 82–84.
4. Г.П. Глазунов. О фазовых переходах водорода в палладию //Письма в ЖТФ. 1983, т. 9, в. 24, с. 1498–1501.
5. Г.П. Глазунов, А.А. Андреев, Д.И. Барон, К.М. Китаевский, А.Л. Конотопский, Е.Д. Волков, А. Hassanein, R.A. Causey. Проникновение водорода через пленки вольфрама //Материаловедение. 2005, № 8, с. 49–51.
6. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 236 с.
7. G.P. Glazunov. Hydrogen permeation through palladium after hydrogen-thermal treatment and exposure to plasma of glow discharge in hydrogen, helium and argon //Int. J. Hydrogen Energy. 1997, v. 2, N 2/3, p. 263–268.
8. Е. Фромм, Е. Гебхардт. Газы и углерод в металлах. М.: «Металлургия», 1980, 712 с.
9. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. О кинетике диффузионного распада твердых растворов //ЖЭТФ. 1958, т. 35, N 2, с. 479–492.
10. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. О теории коалесценции твердых растворов //ФТТ. 1959. т. 1, № 9, с. 1401–1410.
11. Л.С. Палатник, П.Г. Черемской, М.Я.Фукс //Поры в пленках. М.: «Энергоиздат», 1982, 216 с.
12. А. Грибенас, Р. Левинскас, В. Макарявичюс. Исследование замедленного гидридного растрескивания в сплаве Zr-2,5% Nb //Материалы IX Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». ICHMS'2005. Севастополь, с. 250–251.

**КІНЕТИКА ПРОНИКНЕННЯ ВОДНЮ У ДВОШАРОВИХ ДИФУЗІЙНИХ СИСТЕМАХ
НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ ТА ПАЛАДІЮ**

Г.П. Глазунов, В.М. Ажажа, А.А. Андреев, Д.І. Барон, Є.Д. Волков, А.Л. Конотопський, І.М. Неклюдов, О.П. Свінарєнко

Досліджується воднева проникність цирконієвих та (Zr-1% Nb) покриттів на паладії. Аналізуються відмінності кінетики поведінки водню для двох систем і пропонуються можливі механізми для їх пояснення. Одержані результати обговорюються з погляду можливості зниження концентрації ізотопів водню в конструкційних матеріалах атомної енергетики.

**HYDROGEN PERMEATION KINETICS IN TWO-LAYER DIFFUSION SYSTEMS
ON THE BASIS OF ZIRCONIUM AND PALLADIUM**

G.P. Glazunov, V.M. Azhazha, A.A. Andreev, D.I. Baron, E.D. Volkov, A.L. Konotopskiy, I.M. Neklyudov, A.P. Svinarenko

In this work hydrogen penetration was investigated through Zr and (Zr-1% Nb) coatings on palladium. The differences of hydrogen kinetics for two systems are analyzed and possible mechanisms are suggested to explain. The obtained results are discussed from the point of view to decrease hydrogen isotope concentration in constructional materials used in atomic energy.