

НАКОПЛЕНИЕ И УДЕРЖАНИЕ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ В СПЛАВАХ ЦИРКОНИЯ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ С ДОБАВКАМИ ГЕТТЕРНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

*В.М. Ажжажа, П.Н. Вьюгов, И.Е. Копанец, С.Д. Лавриненко, Н.Н. Пилипенко,
В.В. Ружицкий, А.П. Свинарченко, Г.Д. Толстолицкая,
А.П. Пальцевич*, И.К. Походня*, С. Н. Степанюк*, В.И. Швачко**
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина; E-mail: azhazha@kipt.kharkov.ua;
Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, г. Киев, Украина

Рассмотрены процессы получения геттерных сплавов на основе циркония, приведены некоторые сорбционные характеристики циркониевых сплавов. Изучены процессы накопления, удержания и выделения дейтерия и водорода из сплавов на основе циркония и низколегированных сталей с добавками геттерных сплавов на основе циркония.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем ядерной энергетики во всем мире является увеличение срока эксплуатации стальных корпусов ядерных реакторов, парогенераторов, деталей коллекторов и трубопроводов АЭС, конструкций активной зоны. При определении факторов, вызывающих деградацию свойств материалов АЭС, прежде всего рассматривают влияние радиационного излучения и высоких температур, действие коррозионно-активных сред, особенности силовых нагрузок. Вне поля зрения, чаще всего, остается такой мощный фактор деградации свойств конструкционных материалов, каким является влияние водорода.

Одним из приоритетных современных направлений по усовершенствованию способов предотвращения водородного охрупчивания является применение энергетических ловушек водорода, у которых энергия связи с водородом выше, чем у дислокаций [1]. Такой подход основан на представлении о том, что одним из ключевых моментов процесса водородного охрупчивания является локализация растворенного водорода в местах зарождения субмикротрещин [2, 3]. Основную часть в этом процессе составляет диффузионный водород. Поглощение водорода происходит как в процессе изготовления, так и в процессе эксплуатации изделий. На диффузионную подвижность водорода влияют такие факторы: состав, структурно-фазовое состояние, границы зерен и фаз, частицы второй фазы, дислокации, поры и другие кристаллические несовершенства [4]. В этих локализованных зонах средняя продолжительность пребывания атомов водорода значительно больше, чем в нормальном междоузлии кристаллической решетки. Поэтому для предотвращения водородного растрескивания необходимо заблокировать транспортировку водорода к субмикротрещинам по дислокациям и другим дефектам структуры.

В металлах и сплавах водород присутствует не только в кристаллической решетке основного металла. Он также сегрегирует в кристаллические и ми-

кροструктурные дефекты, такие как вакансии, атомы растворенного вещества, дислокации, границы зерна, пустоты и частицы вторичных фаз. Такой процесс называется захватом, а локализованные зоны — ловушками водорода [1], под которыми подразумевают те области металла, в которых атомы водорода обладают пониженной свободной энергией по сравнению с нормальными его позициями в решетке. Одной из основных характеристик ловушки является ее энергия связи с водородом. В качестве основной классификации ловушек принято разделение их на обратимые и необратимые [1, 5]. Ловушку называют необратимой, если ее энергия связи велика, и обратимой, если она имеет низкую энергию связи [5]. Ограничивающей величиной для обратимой ловушки считается энергия связи для дислокаций: ~ 60 кДж/моль [1]. Обратимые ловушки находятся в динамическом равновесии между собой и с равновесными положениями атомов водорода в идеальной решетке. Водород довольно легко уходит из обратимых ловушек под влиянием каких-либо факторов, в то время как в необратимых он связан столь сильно, что его считают диффузионно-неподвижным (он не покидает необратимые ловушки и при испытаниях на растяжение с малыми скоростями [1,5]). В случае дегазации металла при комнатной температуре водород постепенно уходит из обратимых ловушек, а необратимые отдают его лишь при значительном повышении температуры (до уровня, соответствующего энергии связи). Захват необратимыми ловушками приводит к снижению количества диффузионно-подвижного водорода в металле. Следовательно, в зонах разрушения локализация водорода путем переноса его дислокациями сводится к минимуму, способствуя, тем самым, снижению риска водородного растрескивания конструкционных сталей.

Известно, что геттерным свойством поглощать активные газы обладают практически все металлы. Для увеличения интенсивности взаимодействия газа с металлом необходимо два условия - достаточная температура и максимально возможная поверхность

металла. Особым классом геттерных материалов, который в настоящее время большей частью вытеснил чистые металлы, являются интерметаллические соединения на основе металлов IVв и Vв групп Периодической таблицы Менделеева. Геттерные материалы на основе сплавов циркония с алюминием, титаном, никелем и с железом по сравнению с чистыми металлами имеют большую сорбционную емкость и более низкую температуру активации. Они поглощают активные газы – кислород, азот, водород, а также CO, CO₂, NO, углеводороды, воду. Основное преимущество интерметаллидов перед чистыми металлами состоит в том, что они, как правило, могут обеспечить достаточно высокую скорость поглощения активных газов при температурах существенно более низких, чем это происходит у чистых металлов. Второе важное преимущество - их высокая хрупкость. Это позволяет получать большую поверхность взаимодействия интерметаллида с газами после его размола. Необходимо только учитывать факт высокой химической активности таких соединений даже при невысоких температурах, т. е. проводить их помол нужно или в вакууме, или в атмосфере защитного газа.

Литературные данные по сорбционным характеристикам одних и тех же геттеров имеют заметные расхождения. Это связано с целым рядом факторов - составом исходных материалов, различием в условиях изготовления, последующего хранения, режимом активации перед испытаниями и т.д. Наиболее высокие характеристики могут иметь только материалы со строго определённым составом. Даже сравнительно небольшое (1...2 мас.%) отклонение состава сплава Zr-Al от оптимального существенно ухудшает его свойства. Аналогичная картина наблюдается и для геттеров других составов. Поэтому одно из основных требований к методам получения геттеров - обеспечение оптимального состава во всём объёме материала.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Геттерные сплавы получали дуговой плавкой с нерасходуемым электродом в среде высококислотного аргона. Были выплавлены образцы следующего состава: 41,5 Ti + 41,5 Zr + 17 Ni; 41,5 Ti + 41,5 Hf + 17 Ni; Zr + 16,46 Al; ZrV₂. В качестве исходных компонентов брались йодидные цирконий, титан, гафний, никель после электронно-лучевого переплава электролитического металла, высококислотный алюминий. Образцы получены в ННЦ ХФТИ.

Для изучения влияния необратимых энергетических ловушек на поведение водорода в низколегированных сталях в ИЭС им. Е.О Патона были получены образцы низколегированных сталей с добавками геттерных сплавов на основе циркония (которые выплавлены в ННЦ ХФТИ).

Образцы низколегированной стали с добавками геттерных сплавов на основе циркония получали следующим образом: образцы геттерных сплавов

предварительно механически измельчались до размера частиц не более 0,5 мм; затем порошок геттера засыпали в продольную канавку шириной 3 мм и глубиной 1,5 мм, вырезанную в образце из стали Ст3. Погонная масса порошка составляла 0,113 г/см. Сверху образец стали с геттером прикрывали металлической пластинкой, которую закрепляли точечной сваркой (рис.1). Затем образец расплавляли электрической дугой. Предложенная методика обеспечивает максимальную защиту необходимых активных компонентов, которые входят в состав геттерных сплавов, от негативного влияния дугового разряда.

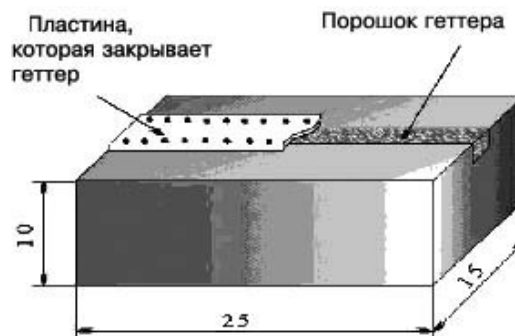


Рис. 1. Схема образца с порошком геттерного сплава на основе циркония

Методом оптической металлографии исследовали структуру полученных геттерных материалов и низколегированной стали с добавками геттерных материалов. Микротвердость материала исследовалась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г.

Спектральным и микрорентгеноспектральным анализами исследовали элементный состав структурных составляющих полученного металла. Термодесорбция водорода и дейтерия исследовалась методом масс-спектрометрии.

Насыщение образцов дейтерием проводили на установке «Имплантатор» (ННЦ ХФТИ). Установка имеет безмасляную систему откачки, что обеспечивает давление остаточных газов в камере мишени на уровне $(2...3) \cdot 10^{-4}$ Па. Образцы облучали ионами D₂⁺ с энергией 10 кэВ (5 кэВ/D⁺) до доз в интервале $(0,5...4) \cdot 10^{16}$ D/см².

Отжиг образцов в интервале температур 300...1200 К осуществлялся прямым пропуском тока при скорости нарастания и снижения температуры 7 Кс⁻¹.

После облучения распределение по глубине имплантированных частиц измерялось методом ядерной реакции D(³He,p)⁴He с использованием пучков ³He (E=700 кэВ) [8]. Измерения выполнены на электростатическом ускорителе ЭСУ-2 МэВ в геометрии прямого рассеяния. Пучок ионов ³He падал под углом 30° к поверхности образца, а продукты ядерной реакции регистрировали под углом 60° по отношению к анализирующему пучку. Диаметр пучка при облучении составлял 3 мм, при анализе – 2 мм. Разрешение по глубине в геометрии прямого рассеяния составляло 300 Å. Детально методика описана в работе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геттерные сплавы на основе циркония и гафния. Исследованы сплавы следующего состава: Zr+16%Al, ZrV₂, 41,5Ti + 41,5Zr + 17Ni, 41,5Ti + 41,5Hf + 17Ni. Значения микротвердости H_ц для геттерных сплавов такого состава составляют: 4423, 3620, 4242 и 5300 МПа соответственно.

На рис. 2 приведены профили распределения дейтерия в Zr+16%Al, ZrV₂, 41,5Ti+41,5Zr+17Ni, 41,5Ti+41,5Hf+17Ni, который был ионно-имплантирован с энергией 5 кэВ при комнатной температуре до дозы $1 \cdot 10^{16}$ см⁻².

Как видно из этого рисунка, концентрация удерживаемого в сплавах дейтерия существенно отличается. Максимальное количество имплантированного дейтерия ~ 2 ат.% наблюдается для сплава Zr+16%Al, в сплаве 41,5Ti+41,5Hf+17Ni содержание дейтерия составляет около 1 ат.%, тогда как в сплавах 41,5Ti + 41,5Zr + 17Ni и ZrV₂ содержится около 0,3 ат.% дейтерия. Для всех исследованных сплавов максимум распределения и его полуширина приблизительно в 1,5 раза больше значений рассчитанных по программе TRIM, что может свидетельствовать о миграции дейтерия в сплавах Zr+16%Al, ZrV₂, 41,5Ti+41,5Zr+17Ni, 41,5Ti+41,5Hf+17Ni уже в процессе облучения при комнатной температуре. Профили распределения дейтерия в выше указанных сплавах после отжига образцов при температурах 200...400 °C показаны на рис. 3 - 6.

При отжиге для всех исследованных сплавов наблюдается снижение концентрации дейтерия, однако температурные интервалы и количество удерживаемого в образцах дейтерия различаются. Так в случае сплава Zr+16%Al отжиг при 200 °C не приводит к существенному снижению концентрации дей-

терия, как, например, для сплава 41,5Ti+41,5Zr+17Ni. В то же время при температуре отжига 400 °C наблюдается снижение количества (пропорционально площади под профилем) дейтерия, удерживаемого в сплавах Zr+16%Al, 41,5Ti+41,5Hf+17Ni, 41,5Ti+41,5Zr+17Ni, почти в двое в сравнении с T_{комн.} Отжиг сплава ZrV₂ при 400 °C практически не приводит к изменению профиля распределения. По количеству удерживаемого дейтерия как в процессе облучения, так и при отжиге после имплантации сплавы ранжируются таким образом: Zr+Al (наибольшее содержание и накопление), Ti+Hf+Ni, Ti+Zr+Ni, ZrV₂ (наименьшее количество).

Распределение дейтерия по глубине в исследованных сплавах также различается, особенно после отжига облученных при комнатной температуре образцов (рис.7). При отжиге до температуры 400 °C профиль распределения дейтерия в сплаве Zr+16%Al расширяется, что свидетельствует о миграции дейтерия в глубину образца. Тогда как для других сплавов этот процесс выражен недостаточно явно. У всех сплавов, кроме Zr+16%Al, наблюдается тенденция смещения максимума профиля к поверхности образца (2550 канал) (см. рис.7). Спектры термодесорбции после имплантации дейтерия при T_{импл} = 20 °C до дозы $\sim 5 \cdot 10^{16}$ см⁻² образцов исследуемых сплавов приведены на рис.8 и 9. Для образцов в состоянии поставки во всем исследованном температурном интервале наблюдается непрерывное газовыделение вплоть до температур ~ 900 °C (рис.8).

В случае предварительного отжига исследуемых материалов при температуре 950°C, кроме небольшого количества выделившегося дейтерия, в области 20...500 °C, наблюдаются пики газовыделения при 700...900 °C, характерные для чистых циркония и гафния (рис.9).



Рис. 2. Профили распределения дейтерия в Zr+16%Al, ZrV₂, 41,5Ti+41,5Zr+17Ni, 41,5Ti+41,5Hf+17Ni после имплантации при комнатной температуре

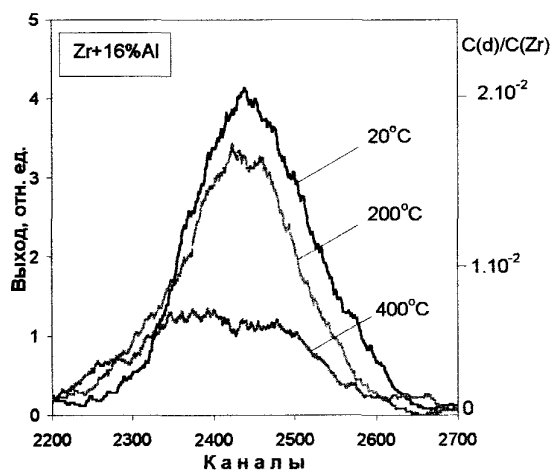


Рис. 3. Профили распределения дейтерия в сплаве $Zr+16\%Al$ после имплантации при $T_{комн}$ до дозы $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и последующего отжига

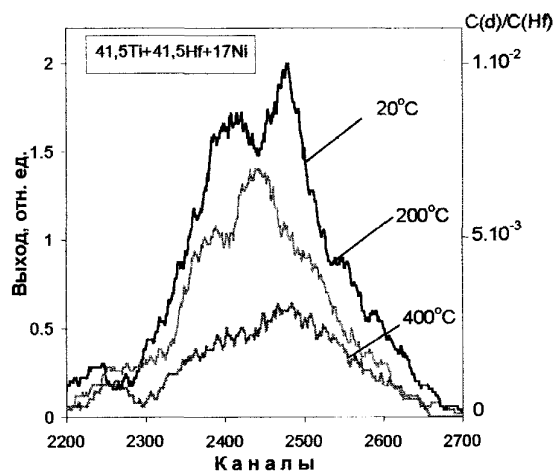


Рис. 4. Профили распределения дейтерия в сплаве $41,5Ti+41,5Hf+17Ni$ после имплантации при $T_{комн}$ до дозы $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и последующего отжига

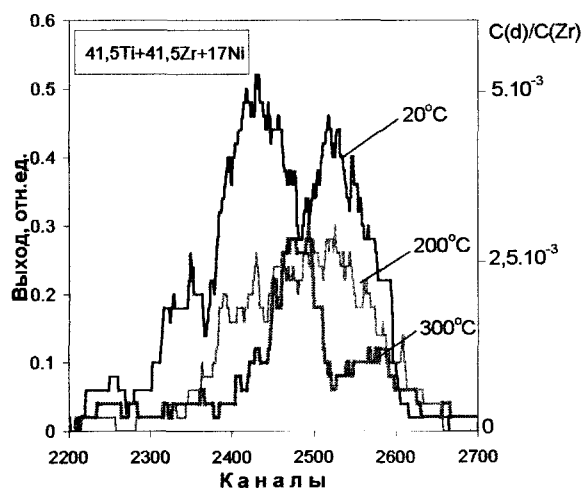


Рис. 5. Профили распределения дейтерия в сплаве $41,5Ti+41,5Zr+17Ni$ после имплантации при $T_{комн}$ до дозы $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и последующих отжигов

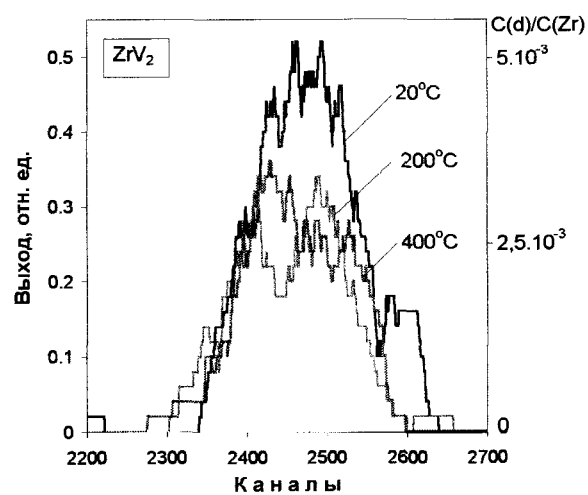


Рис. 6. Профили распределения дейтерия в сплаве ZrV_2 после имплантации при $T_{комн}$ до дозы $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и последующих отжигов

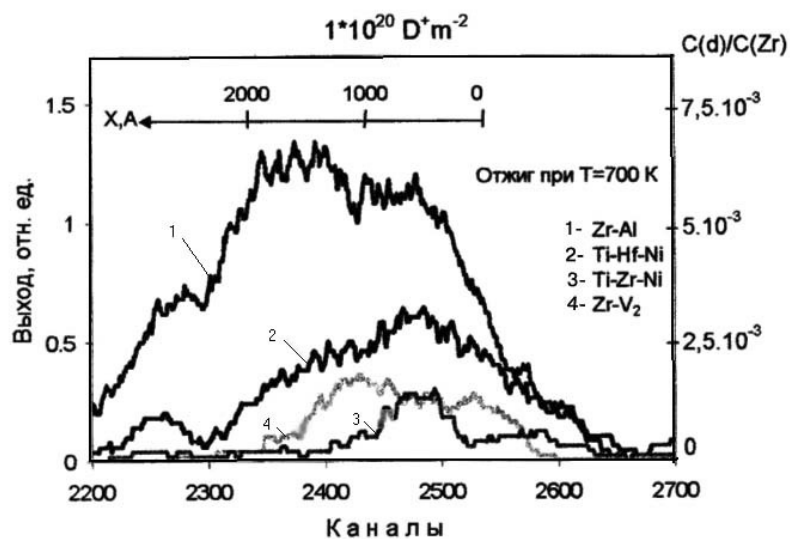


Рис. 7. Профили распределения дейтерия в $Zr+16\%Al$, $41,5Ti+41,5Hf+17Ni$, $41,5Ti+41,5Zr+17Ni$, ZrV_2 после имплантации при комнатной температуре и последующего отжига при 700 К

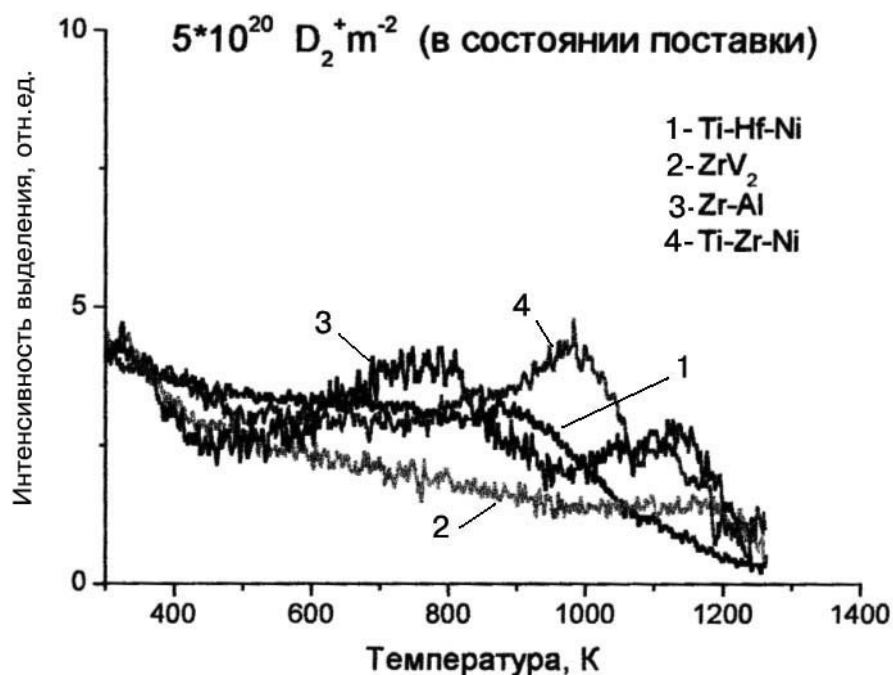


Рис. 8. Спектры термодесорбции дейтерия из образцов сплавов $Zr+16\%Al$, $41,5Ti+41,5Hf+17Ni$, $41,5Ti+41,5Zr+17Ni$, ZrV_2 в состоянии поставки, облученных ионами D_2^+ при $T=300\text{ K}$ до дозы $5 \cdot 10^{16} D^+/cm^2$. Скорость нагрева 4 град/с

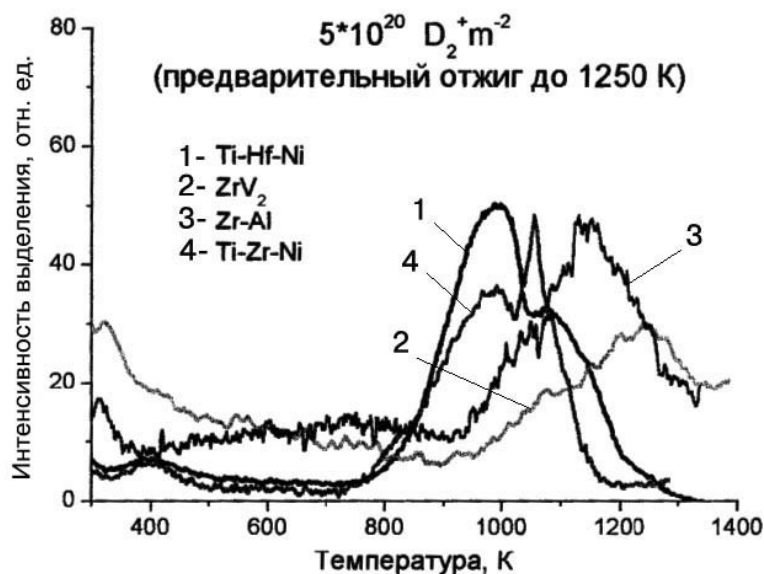


Рис. 9. Спектры термодесорбции дейтерия из образцов $Zr+16\%Al$, $41,5Ti+41,5Hf+17Ni$, $41,5Ti+41,5Zr+17Ni$, ZrV_2 , имплантированных ионами D_2^+ при $T=300\text{ K}$ до дозы $5 \cdot 10^{16} D^+/cm^2$, после предварительного отжига до температуры 1250 К. Скорость нагрева 4 град/с

Низколегированная сталь с добавками геттерных сплавов. Методом масс-спектрометрии [7] исследована термодесорбция водорода из геттерных сплавов при линейном нагреве до 950 °С. Спектры термодесорбции водорода показаны на рис.10; структура образцов низколегированных сталей с до-

бавками геттерных сплавов на основе циркония - на рис.11.

По результатам металлографического анализа структура переплавленного металла без введения геттера, представлена в основном зернистым бейнитом и выделениями по границам зерен полигональ-

ного феррита в небольших количествах; микротвердость этого металла составляет 1500... 1800 МПа (P=25 г).

зали, что введение в низколегированную сталь геттерных сплавов приводит к появлению в металле энергетических ловушек водорода – растет содержание остаточного водорода (особенно при использовании геттерных сплавов ZrV₂ и Ti Hf Ni).

**Интенсивность выделения,
отн.ед.**

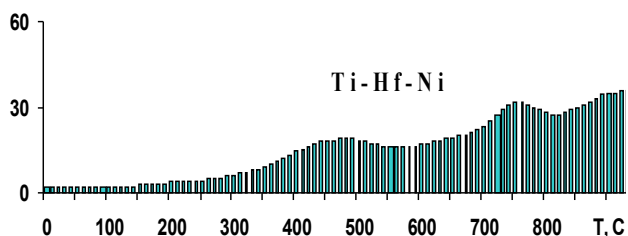
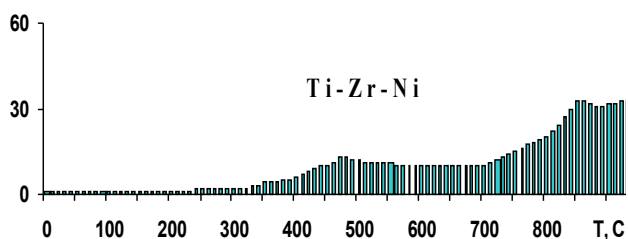
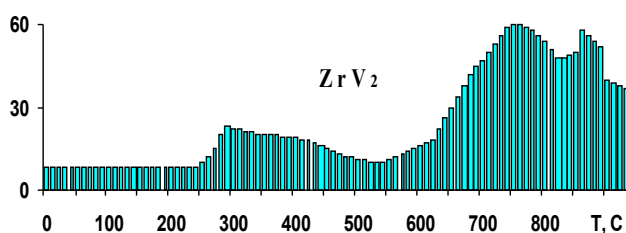
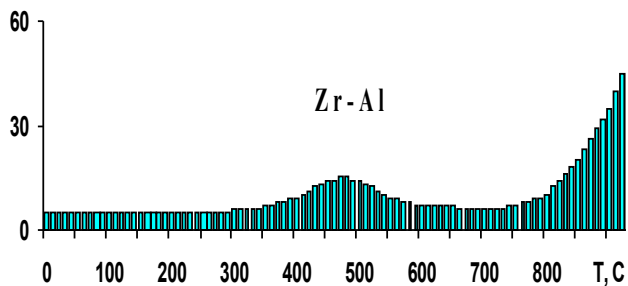


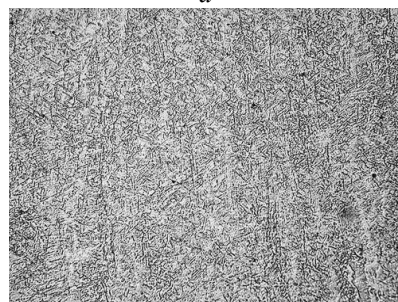
Рис.10. Спектры термодесорбции водорода из геттерных сплавов

При введении геттера Zr-Al коэффициент перехода Zr составил 0,27. Структура переплавленного металла – первичные кристаллиты с глобулярными выделениями по границам зерен (см. рис.11,б); микротвердость этого металла составляет 1500... 1600 МПа (P=25 г). Кинетические спектры выделения водорода приведены на рис.12.

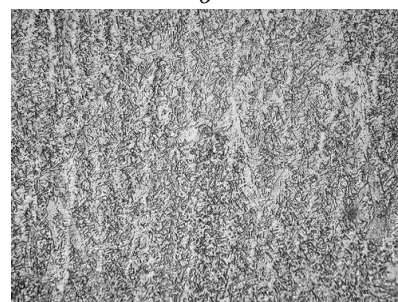
В целом, для исследованных образцов характерна бейнитная структура, измельченная в случае введения ZrV₂, с наличием участков мартенсита в случае введения сплавов Ti-Zr-Ni, с участками видманштета при введении Ti-Hf-Ni. Результаты хроматографического анализа содержания диффузионного и остаточного водорода в образцах низколегированной стали с добавками геттерных сплавов приведены в таблице. Полученные результаты пока-



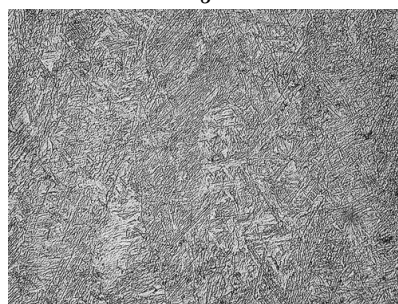
a



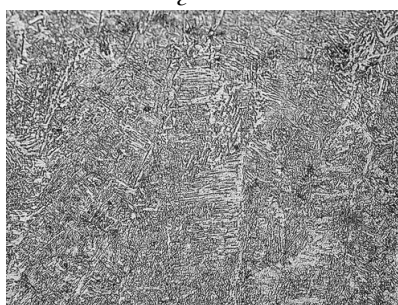
б



в

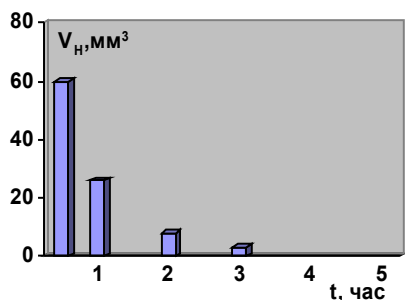


г

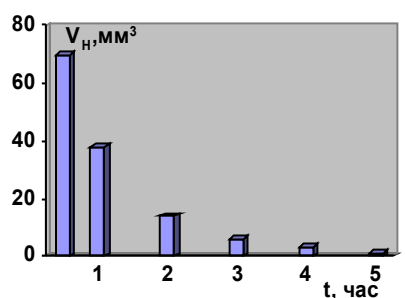


д

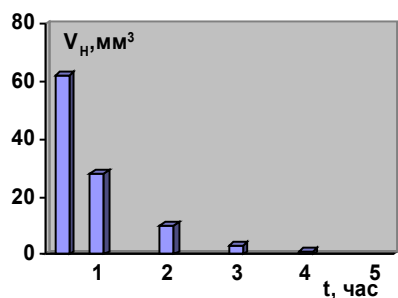
Рис. 11. Структура образцов низколегированной стали с добавками геттерных сплавов, ув.500: а - без добавки; б - Zr-16,5Al; в - ZrV₂; г - Ti-Zr-Ni; д - Ti-Hf-Ni



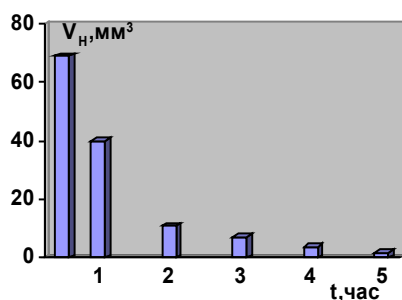
а



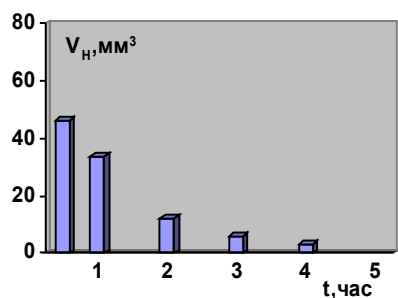
б



в



г



д

Рис. 12. Кинетические спектры выделения диффузионного водорода из образцов низколегированной стали с добавками геттерных сплавов:

а - без добавок; б - Zr Al; в - ZrV₂; г - Ti Zr Ni; д - Ti Hf Ni

Содержание	Без добавки	Zr Al	ZrV ₂	Ti Zr Ni	Ti Hf Ni
[H] _{диф.} , см ³ /100г	2,9	3,8	3,2	3,7	3,5
[H] _{ост.} , см ³ /100г	0,5	0,7	1,0	0,7	1,1

Термодесорбция водорода происходит при более высоких температурах (~ 400 °С и выше) (см. рис.10). Кроме того, заметно снижается диффузионная подвижность водорода в диапазоне нормальных температур - время его экстракции увеличивается на несколько часов (от 3 до 4...5 ч).

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс накопления и термодесорбции ионно-имплантированных дейтерия и водорода из геттерных сплавов.

2. Геттерные сплавы на основе циркония и гафния по количеству водорода (дейтерия) ранжируются следующим образом: Zr+Al (наибольшее содержание и накопление), далее идут сплавы Ti-Hf-Ni, Ti-Zr-Ni и ZrV₂.

3. Введение в низколегированную сталь геттерных сплавов (41,5Ti+41,5Zr+17Ni; Zr+16,46Al; ZrV₂; 41,5Ti+41,5Hf+17Ni) приводит к появлению в металле энергетических ловушек, способных удерживать водород до высоких температур (~ 400 °С и выше) и снижению диффузионной подвижности водорода.

4. Наибольшими характеристиками пластичности, высокими показателями по содержанию остаточного водорода в металле и измельченной бейнитной структурой обладает сплав ZrV₂.

5. В результате наличия в металле таких высокоэнергетических ловушек водород теряет свою диффузионную подвижность и исключается из процесса охрупчивания. Таким образом, создание такого класса материалов позволит предотвращать охрупчивающее действие водорода и обеспечивать увеличение срока эксплуатации материалов ядерных реакторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Фромм, Е. Гебхардт. *Газы и углерод в металлах*. М.: «Металлургия», 1980, 711 с.
2. И. Мароеф, Д.Л. Олсон, Г.Р. Эдвардс. Водородное растрескивание сварных изделий из высокопрочной стали // *Труды Международ. конф. «Сварка и родственные технологии — в XXI век»*. Киев, 1998, с. 166-176.

3. И.К. Походня, В.И. Швачко. Физическая природа обусловленных водородом холодных трещин в сварных соединениях конструкционных сталей // *Автоматическая сварка*. 1997, № 5, с. 3-12.
4. И.К. Походня, В.И. Швачко. Холодные трещины в сварных соединениях конструкционных сталей // *Физико-химическая механика материалов*. 1996, №1, с. 53-66.
5. С.В. Иванова. Факторы, влияющие на диффузию водорода в циркониевых сплавах // *Труды XVI Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. 6-11 сентября 2004. Алушта, Крым*. с.162-163
6. Б.А. Колачев. *Водородная хрупкость металлов*. М.: «Металлургия», 1985, 217 с.
7. В.И. Швачко, С.Н. Степанюк. Газоаналітична установка для досліджень з проблеми водню в зварних з'єднаннях конструкційних сталей // *Труды Междунар. конф. «Сварка и родственные технологии — в XXI век»*. Киев, 1998, с. 133-134.
8. В.М.В. Scherger, P. Borgesen. Do H-SIA complexes interact with implanted He in Mo // *Rad. Eff. Lett.* 1983, v. 76 (5), p. 169-172.
9. А.И. Жуков, Г.Д. Толстолуцкая, В.Ф. Рыбалко и др. Определение профиля залегания дейтерия в материалах по выходу продуктов ядерных реакций // *ВАНТ. Серия ФРП и РМ*. 1992, в.1(58), 2(59), с. 133-135.

НАКОПИЧЕННЯ І УТРИМАННЯ ВОДНЮ ТА ДЕЙТЕРІЮ В СПЛАВАХ ЦИРКОНІЮ ТА НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЯХ З ДОДАТКАМИ ГЕТЕРНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ

В.М. Ажажа, П.Н. В'югов, І.Є. Копанець, С.Д. Лавриненко, М.М. Пилипенко, В.В. Ружицький, О.П. Свиначенко, Г.Д. Толстолуцька, О.П. Пальцевич, І.К. Походня, С.М. Степанюк, В.І. Швачко

Розглянуті процеси отримання гетерних сплавів на основі цирконію, приведені деякі сорбційні характеристики цирконієвих сплавів. Вивчені процеси накопичення, утримання і виділення дейтерію і водню із сплавів на основі цирконію та низьколегованих сталей з додатками гетерних сплавів на основі цирконію.

ACCUMULATION AND RETENTION OF HYDROGEN AND HEAVY HYDROGEN IN THE ZIRCONIUM ALLOYS AND LOW-ALLOYED STEEL WITH ADDITIONS OF GETTER ZIRCONIUM-BASED ALLOYS

V.M. Azhazha, P.N. V'yugov, I.E. Kopanets, S.D. Lavrinenko, M.M. Pylypenko, V.V. Ruzhitsky, A.P. Svinarenko, G.D. Tolstolutska, A.P. Paltsevich, I.K. Pokhodnya, S.N. Stepaniuk, V.I. Shvachko

The processes of obtaining of getter zirconium-based alloys are considered, some sorption descriptions of zirconium alloys are resulted. The processes of accumulation, retention and gassing of heavy hydrogen and hydrogen from the zirconium-based alloys, and from low-alloyed steel with additions of getter alloys are studied.