

КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДОРОДА В ТВЭЛЬНЫХ ОБОЛОЧКАХ ИЗ СПЛАВА Zr-1%Nb

*Г.П. Глазунов, В.М. Ажажа, А.А. Андреев, Д.И. Барон,
М.Н. Бондаренко, К.М. Китаевский, А.Л. Конотопский,
И.М. Неклюдов, А.П. Свиноренко, В.А. Столбовой*

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,
Харьков, Украина*

Изучена кинетика сорбции водорода твэльными оболочками из сплава Zr-1%Nb и проанализированы возможные варианты их защиты от проникновения молекулярного водорода путем нанесения защитных покрытий и обработки плазмой стационарных разрядов в скрещенных электрическом и магнитном полях.

1. ВВЕДЕНИЕ

Проникновение водорода в металлах и сплавах осуществляется через ряд последовательных стадий, таких как физическая адсорбция молекул, их диссоциация на атомы, абсорбция атомов (проникновение атомов в решетку металла или растворение), диффузия в объеме, выход атомов на обратной стороне мембраны, рекомбинация атомов в молекулы водорода, десорбция молекул. Иногда вводят дополнительные стадии, например, миграцию атомов и молекул по поверхности. В каждом конкретном случае исследования кинетики проникновения водорода в металлах необходимо выяснить лимитирующую стадию процесса, которая может меняться в зависимости от условий эксперимента, – температуры, давления, состояния поверхности и др. Модифицируя поверхность образца, например, подвергая ее химико-термической, плазменной обработке или нанося различного рода покрытия, можно управлять процессом поглощения водорода, а сравнивая характеристики сорбции при одних и тех же условиях, делать вывод об эффективности метода обработки. Такие исследования представляют научный интерес с точки зрения установления общих закономерностей взаимодействия водорода с металлами и сплавами, а также имеют практическое значение для отработки методов снижения вероятности гидридообразования в конструкционных материалах атомных реакторов и будущих термоядерных установок.

Конструкционным материалом для изготовления оболочек твэлов реакторов типа ВВЭР является сплав Zr-1%Nb (КТЦ-110, Э110). В процессе эксплуатации в реакторе оболочки твэлов подвержены наводороживанию. В результате взаимодействия с водой или паром при высоких температурах (573...673 К) наружная поверхность оболочки окисляется: $Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 4H$ и образующийся атомарный водород растворяется в оболочке. В тех местах сплава, где концентрация водорода превысит предельную, образуются гидриды, что представляет опасность с точки зрения возможного гидридного растрескивания и повреждения оболочки. Другим источником

водорода является топливо и вода, адсорбированная топливом и внутренней поверхностью оболочки.

Для снижения отрицательного влияния газов внутри оболочки используют дегазацию топлива, размещение геттеров внутри оболочки, барьерные покрытия из меди и чистого пластичного циркония на внутренней поверхности оболочки [1] и др. Основную защитную роль для наружной поверхности оболочки играет формирующийся до или в процессе эксплуатации оксидный слой ZrO_2 . В то же время этот слой через непрерывно идущий процесс окисления способствует генерации «коррозионного» водорода. Его замена на другие защитные покрытия может кардинально изменить механизм взаимодействия воды и ее паров с материалом оболочки. В качестве таких покрытий можно использовать металлы с низкой водородопроницаемостью, например, Cu, Al, W и др. [2]. Перспективным представляется покрытие из нитрида титана, достаточно инертное по отношению к молекулярному водороду [3]. По данным работы [4], вакуумно-дуговые покрытия из TiN достаточно эффективно защищают цирконий от наводороживания при электролитическом насыщении. Однако систематических исследований влияния защитных покрытий на кинетику сорбции водорода твэльными оболочками из сплава Zr-1%Nb ранее не проводилось. Поэтому в данной работе экспериментально апробированы возможные варианты защиты твэльных оболочек от наводороживания путем нанесения на наружную поверхность вакуумно-дуговых защитных покрытий из нитрида титана и меди. Исследовалось также влияние обработки гелиевой плазмой стационарных разрядов в скрещенных электрическом и магнитном полях на скорость сорбции водорода оболочками твэлов.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, ОБРАЗЦЫ, РЕЗУЛЬТАТЫ

Измеряемой характеристикой была скорость сорбции водорода q (cm^3H_2 н.у./($cm^2 \cdot c$)) на начальной стадии поглощения. Для измерений использовался метод постоянного объема, применявшийся ранее для измерений водородопроницаемости (рис. 1) при низких давлениях [2].

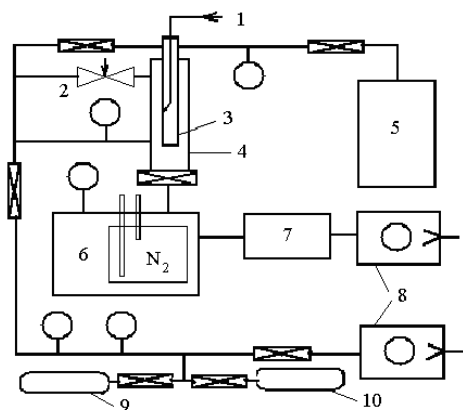


Рис. 1. Схема установки ГИС для измерения газовой выделению и сорбции водорода: 1 – термонара; 2 – натекатель; 3 – образец; 4 – камера измерений; 5 – течеискатель ПТИ-10; 6 – азотный конденсационный насос; 7 – диффузионный насос; 8 – форвакуумные насосы; 9, 10 – баллоны с сжатым водородом и гелием

Образцами служили твэльные оболочки из сплава Zr-1%Nb в виде трубок диаметром 9,2×0,6 мм, длиной 410 мм. После активации образца, заключавшейся в прогреве в вакууме $1 \cdot 10^{-6} \dots 5 \cdot 10^{-7}$ Торр при температуре 1073 К до прекращения газовой выделению (рис.2), устанавливалась рабочая температура в диапазоне (673...1073 К), клапан на систему откачки закрывался и в камеру измерений (см. рис.1) быстро напускался водород до давления $10^{-1} \dots 10^{-3}$ Торр. Зависимости давления в камере от времени (рис.3) и температура образца автоматически записывались при помощи модулей АКОМ-BUS на компьютере.

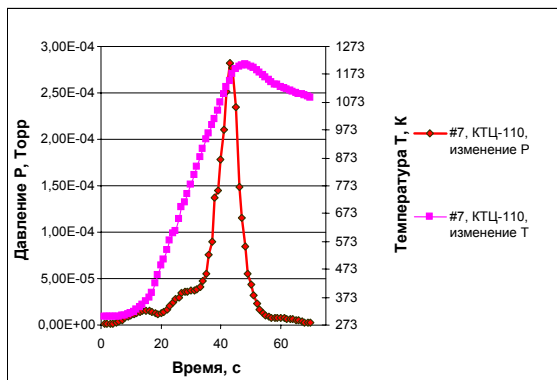


Рис.2. Газовыделение из твэльной оболочки из сплава Zr-1%Nb при нагреве до 1173 К

Заметим, что неактивированные (не прогретые при температуре 973...1073 К) образцы не поглощали водород в пределах чувствительности опыта: в этом случае давление в камере не меняется либо слабо растет. Это можно объяснить наличием тонкой защитной пленки окисла на поверхности исходного образца.

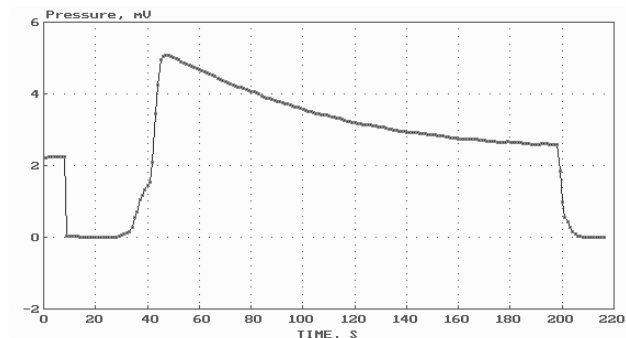


Рис.3. Аппаратная кривая изменения давления в камере измерений

Скорость сорбции определялась дифференцированием кинетических кривых давления (рис.4) на начальном, линейном ее участке и рассчитывалась по уравнению $q = (V/t.F)\ln(p/p_0)$, где V – объем камеры измерений; t – время, F – эффективная площадь поверхности; p_0 и p – начальное и конечное давление водорода.

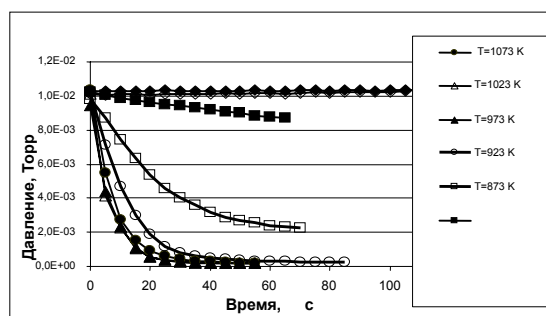


Рис. 4. Кинетические кривые давления в камере измерений при сорбции водорода твэльной оболочкой из сплава Zr-1%Nb

После измерения сорбционных характеристик исходных образцов они извлекались из камеры измерений и подвергались различным видам обработки: нанесение покрытий из меди, нитрида титана, облучение гелиевой плазмой стационарного разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях.

Обработка плазмой проводилась в экспериментальной установке ДСМ-1 (диагностический стенд материалов), описанной в работах [5, 6]. Для обеспечения возможности обработки твэльных оболочек установка была модернизирована следующим образом: два симметричных катода соединялись трубкой из твэльной оболочки так, что она служила катодом. Анодом, как и в случае с отражательным разрядом Пеннинга, служила стенка вакуумной камеры из нержавеющей стали. В этом случае реализовывалась цилиндрическая конфигурация плазменного разряда магнетронного типа (рис.5). Магнитное поле в зоне разряда $\sim 0,05$ Тл; рабочее давление рабочего газа (гелия) 0,2 Па. Напряжение на катоде составляло - 0,7 кВ, разрядный ток 150 мА, при этом температура катода-образца была 973...1073 К.

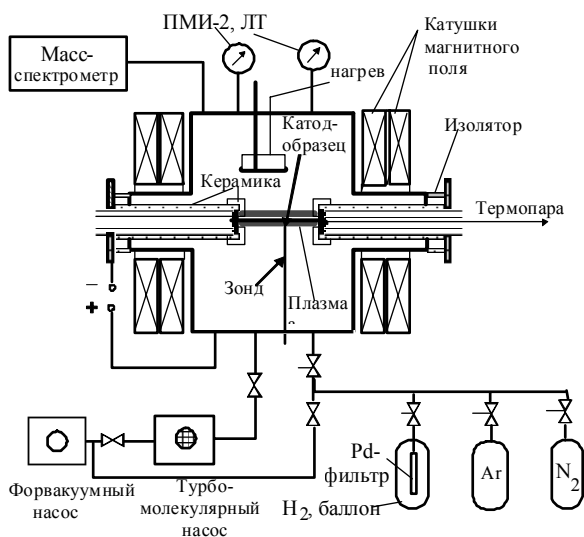


Рис.5. Схема экспериментальной установки ДСМ-1 в магнетронном режиме

Покрyтия из меди и нитрида титана осаждались в модернизированной вакуумно-дуговой установке «Булат-6» [7]. Схема нанесения покрытий на трубки из сплава Zr-Nb показаны на рис. 6. Образец 1 крепился вертикально в вакуумной камере 2 на оси поворотного устройства 3.

Для нанесения покрытий использовались два вакуумно-дуговых испарителя 4 и 5, расположенных вдоль горизонтальной оси камеры на её торцевых крышках. Установка снабжена источником 6 регулируемого отрицательного постоянного потенциала 20...1500 В, и генератором высоковольтных импульсов 7 с регулируемой амплитудой, длительностью и частотой следования импульсов [7]. Расстояние от испарителя до оси трубки 250 мм, скорость вращения поворотного устройства 8 об/мин. После откачки вакуумной камеры до давления 10^{-5} Торр проводили очистку поверхности образца бомбардировкой ионами меди или титана. При этом потенциал подложки был -1000 В, время обработки 4 мин, ток дуги 100 А, использовался один испаритель.

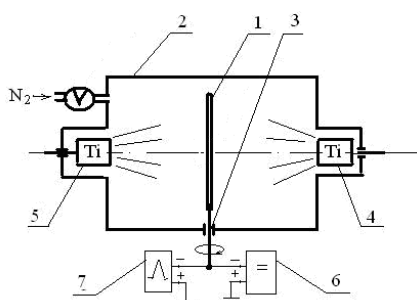


Рис.6. Схема вакуумно-дуговой установки «Булат-6» при нанесении покрытия TiN на образец твэльной трубки

Режим осаждения покрытий из меди: ток дугового разряда 100 А в обоих испарителях, потенциал подложки -20 В, давление в камере 10^{-4} Торр, время осаждения 1 час (толщина покрытия 1,5 мкм) и 4 ч (толщина покрытия 5 мкм).

Режим осаждения покрытий из нитрида титана: ток дугового разряда 100 А в обоих испарителях, потенциал подложки -230 В, давление азота в камере $5 \cdot 10^{-3}$ Торр, амплитуда импульсов 2000 В, длительность 10 мкс, частота следования 7 кГц, время осаждения 3 ч, толщина покрытия 6 мкм. При указанном режиме осаждения с подачей отрицательных высоковольтных импульсов твёрдость покрытий TiN обычно составляет 40...60 ГПа, а количество капельной составляющей в покрытиях незначительно (рис.7).

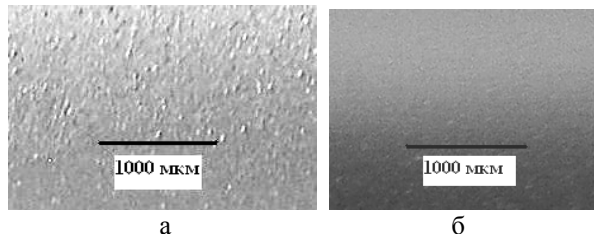


Рис.7. Поверхность твэльных оболочек после нанесения покрытий из меди (а) и TiN (б)

После нанесения покрытия образец крепился в специальном диффузионном модуле и размещался в камере измерений установки ГИС (см. рис.1). По методике, описанной выше, с использованием кинетических кривых давления (рис.8) определялись зависимости скорости сорбции от температуры (рис.9).

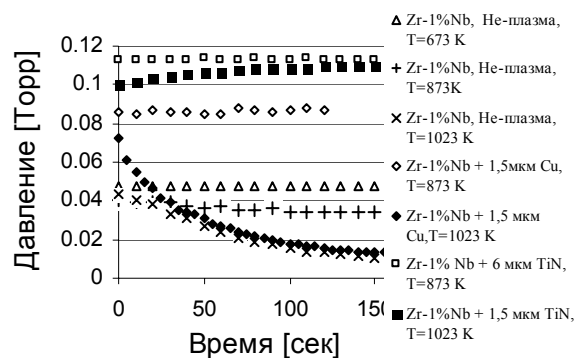


Рис.8. Кинетические кривые давления в камере измерений при сорбции водорода твэльными оболочками после различных видов обработки

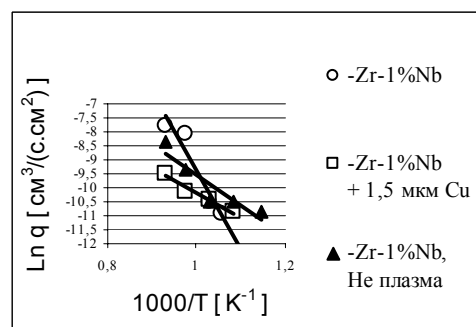


Рис.9. Температурная зависимость скорости сорбции

Из температурных зависимостей скорости сорбции, измеренных при давлении водорода 10^{-2} Торр, определялась энергия активации сорбции, абсолютная

величина которой составила: для исходных образцов Zr-1%Nb – 234 кДж/моль, с микрометровым покрытием меди – 72,3 кДж/моль, для образцов, облученных гелиевой плазмой стационарного разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях, – 94 кДж/моль. Для образцов с покрытием из нитрида титана энергию активации скорости сорбции определить не удалось, так как в исследованном диапазоне температур (673...1073 К) и давлений (10^{-2} ... 10^{-4} Торр) сорбция водорода не наблюдалась.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбция водорода исходными образцами твэльных оболочек из сплава Zr-1%Nb наблюдается только после их активации, т.е. прогрева при температуре 1073 К в высоком вакууме. Это, скорее всего, связано с наличием тонкого окисного слоя на поверхности исходных образцов, который при высокотемпературном прогреве в вакууме разрушается. Скорость сорбции водорода при давлении 10^{-2} Торр экспоненциально зависит от температуры (выполняется закон Аррениуса), а абсолютная величина ее составляет $4 \cdot 10^{-4}$ см³H₂/(с·см²) при T=1073 К. Минимальная температура, при которой сорбция еще наблюдается, 723 К.

Обработка гелиевой плазмой приводит к существенному снижению скорости сорбции активированного образца ($q=2 \cdot 10^{-4}$ см³H₂/(с·см²), 1073 К) и значительному уменьшению величины энергии активации процесса (94 вместо 234 кДж/моль). Минимальная температура, при которой наблюдается сорбция, T=873 К. Возможный физический механизм, объясняющий такое изменение кинетики сорбции, заключается в следующем. При обработке гелиевой плазмой происходит эрозия поверхностного окисного слоя и насыщение поверхности металла гелием. В воздухе такая поверхность быстро образует новый окисный слой с более высокими защитными свойствами. Это можно сравнить с поведением алюминиевых пленок: известно [8], что Al-пленки, осажденные на стенки вакуумной камеры или вакуумную арматуру, в атмосфере гелия имеют прекрасные защитные свойства против проникновения растворенных в металлах газов в вакуум.

Нанесение медных покрытий, на первый взгляд, приводит к аналогичным изменениям в кинетике сорбции водорода: скорость сорбции и энергия активации еще более снижаются ($q = 7,6 \cdot 10^{-5}$ см³H₂/(с·см²) при T=1073 К, энергия активации - 72,3 кДж/моль). Однако механизм такого изменения кардинально отличается от изложенного выше. Дело в том, что при прогреве образцов с медным покрытием до температур 873...1073 К происходит заметная диффузия меди в цирконий. Согласно диаграмме фазовых состояний системы Cu-Zr [9] в приповерхностном слое образца могут образовываться различные интерметаллиды типа CuZr, Cu₁₀Zr₇ и др. При толщине покрытия 1,5 мкм за время активации вся пленка диффундирует в подложку, образуя промежуточный

слой интерметаллидов. Именно этот слой определяет скорость сорбции и энергию активации процесса в двухслойной системе Cu-(Zr-1%Nb). При увеличении толщины покрытия до 5 мкм (на рис.9 не показано) скорость сорбции снижается до $1,7 \cdot 10^{-5}$ см³H₂/(с·см²) при 1073 К. Характер разрушения «толстой» пленки иной: не прореагировавшая с подложкой часть медной пленки покрывается сетью трещин и отслаивается (рис.10).

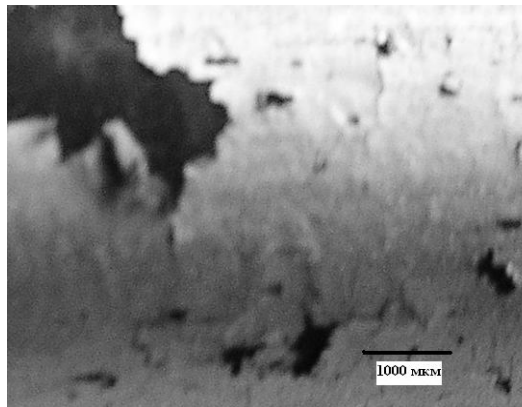


Рис.10. Поверхность твэльной оболочки с 6 мкм медным покрытием после многократного термоциклирования (300...1073 К)

Нанесение TiN-покрытий наиболее кардинально изменяет кинетику сорбции водорода. Даже стандартная процедура активации образца не приводила к заметной сорбции водорода (см. рис.9). Однако, по предварительным данным, длительный прогрев при 1073 К в атмосфере водорода приводит к появлению регистрируемой сорбции на образцах с покрытием из TiN. Эти результаты будут подробно изложены в отдельном сообщении. Здесь же отметим, что многократное термоциклирование в атмосфере водорода не приводило к разрушению TiN-покрытий и существенному изменению характеристик сорбции водорода.

4. ВЫВОДЫ

Проведенный в работе анализ полученных экспериментальных данных по кинетике сорбции водорода в твэльных оболочках из сплава Zr-1%Nb, подвергнутых различного вида обработке, позволяет сделать вывод о том, что нанесение защитных покрытий из TiN, Cu и дезактивация поверхности гелиевой плазмой могут оказаться эффективными способами снижения сорбции водорода и соответственно уменьшения вероятности образования гидридов в твэльных оболочках из сплавов циркония.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.S. Tomalin, R.B. Adamson, R.P. Gangloff. Zirconium in the nuclear industry // *ASTM STP 681*. 1979, p. 40-59.
2. Г.П. Глазунов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 1995, в. 1(1), с. 72-80.

3. G.P.Glazunov, E.D.Volkov, V.P.Veremeyenko, et al. // *J. Nucl. Mater.* 2001, v. 290-293, p. 266-270.

4. Б.В. Бушмин, А.А. Горчаков, Г.В. Дубинин и др. // *Материаловедение*. 2006, т. 10(115), с. 54-56.

5. П.Я. Бурченко, Е.Д. Волков, Ю.А. Грибанов и др. // *ЖТФ*. 1985, v. 55, № 11, p.2134-2138.

6. G.P. Glazunov, E.D. Volkov, D.I. Baron, A.P. Dolgiy, A.L. Konotopskiy, A. Hassanein // *Physica Scripta*. 2003, v. T103, p. 89-92.

7. В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.П. Руденко // *Труды Харьковской нанотехнологической ассамблеи*. Харьков, 2008, т.1, с. 10-18.

8. М.П. Ларин // *Электронная техника. Серия «Материалы»*. 1980, в. 5, с. 14.

9. *Диаграммы состояния двойных металлических систем.* / Под ред. Н.П. Ляпишева. М.: «Машиностроение», 1997, т. 2, с. 357.

Статья поступила в редакцию 10.09.2008 г.

КІНЕТИКА ПОГЛИНЕННЯ ВОДНЮ В ТВЕЛЬНИХ ОБОЛОНКАХ ІЗ СПЛАВУ Zr-1%Nb

Г.П. Глазунов, В.М. Ажажа, А.А. Андреев, Д.І. Барон, М.Н. Бондаренко, К.М. Китаєвський, А.Л. Конотопський, І.М. Неклюдов, О.П. Свинаренко, В.А. Столбовой

Вивчено кінетику сорбції водню твельними оболонками із сплаву Zr-1%Nb і проаналізовано можливі варіанти їх захисту від проникнення молекулярного водню шляхом нанесення захисних покриттів і обробки плазмою стаціонарних розрядів в схрещених електричному і магнітному полях.

THE HYDROGEN ABSORPTION KINETICS IN FUEL CLADDINGS MADE OF Zr-1%Nb ALLOY

G.P. Glazunov, V.M. Azhazha, A.A. Andreev, D.I. Baron, M.N. Bondarenko, K.M. Kitayevskiy, A.L. Konotopskiy, I.M. Neklyudov, A.P. Svinarenko, V.A. Stolbovoy

The hydrogen absorption kinetics were studied with fuel claddings made of Zr-1%Nb alloy and the possible variants were analyzed of their protection from hydrogen penetration using the protective coatings and plasma treatment in electrical and magnetic crossed fields.