

УДК 539.16.04

ИССЛЕДОВАНИЯ НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ

Н.Н. Никитенков, Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов, А.В. Скирневский, Г.В. Гаранин, А.М. Лидер, Ю.П. Черданцев

Томский политехнический университет
E-mail: nikitenkov@fnsn.tpu.edu.ru

Изучено термостимулированное газовыделение из насыщенного водородом сплава циркония Э-125 в зависимости от степени деформации. Образцы сплава циркония подвергались растяжению с относительным удлинением 2,5; 5,0 и 10,0 %, а затем насыщались водородом электролитическим способом при плотности тока 0,5 А/см² в течении 4 ч. Либо наоборот, вначале насыщались водородом, а затем подвергались деформациям. Деформация образцов сплава циркония приводит к образованию ловушек с разными энергиями связи водорода. Причем, как энергии связи, так и количество водорода, захваченного в ловушки, зависят как от величины деформации, так и от последовательности операций «деформация-насыщение». Оценены величины энергий связи водорода в ловушках. Идентифицированы типы ловушек.

Введение

Циркониевые сплавы, благодаря малому сечению поглощения тепловых нейтронов, высокой стойкости к коррозии, хорошим механическим свойствам и лёгкости обработки являются основным конструкционным материалом для элементов активной зоны и тепловыделяющих систем атомных энергетических реакторов [1]. Одним из важных требований к материалам активной зоны реакторов является низкое поглощение водорода. Наводороживание приводит к снижению пластичности и трещиностойкости сплавов, а выделение хрупких гидридов в зонах концентрации напряжений может стать причиной разрушения изделий за счёт образования и роста гидридных трещин по механизму замедленного разрушения при температурах эксплуатации. Циркониевые сплавы активно поглощают водород уже при 300 °С, образуя твёрдый раствор и гидриды ZrH и ZrH₂ [2]. Поэтому взаимосвязь упругих характеристик сплавов циркония с поведением насыщающего их водорода представляет фундаментальный интерес как с точки зрения безопасности реакторных установок, так и с точки зрения возможности управления механическими свойствами циркония.

Целью данной работы являлось изучение закономерностей накопления водорода в зависимости от степени деформации образцов бинарного сплава циркония марки Э-125 (Zr–2,5 % Nb), используемого в ряде высокотехнологичных узлов АЭС.

Методика эксперимента

Методом термостимулированного газовыделения (ТСГВ) исследованы 3 партии образцов бинарного сплава циркония Э-125:

1. Исходный и подвергшиеся деформациям (растяжению) с относительным удлинением $\Delta l/l=2,5; 5,0$ и 10,0 %.
2. Исходный и вначале подвергшиеся деформациям с тем же относительным удлинением, а затем насыщенные водородом электролитическим способом с плотностью тока $J=0,5$ А/см² в течении 4 ч.
3. Вначале насыщенные водородом, а затем подвергшиеся деформациям; параметры насыщения и растяжения те же, что и в п. 2.

Исходные образцы размером 30×3×3 мм механически полировали и отжигали при давлении 10⁻⁴ Па и температуре 550 °С в течение 60 мин с последующим охлаждением в печи без ухудшения вакуума. Насыщение водородом производилось в электролитической ячейке при использовании образцов в качестве катодов. Электролит – H₂SO₄ молярной концентрации при температуре 20 °С. Для растяжения образцов использовалась испытательная машина Com-Ten DFM 5000.

Установка для исследования ТСГВ описана в работах [3, 4]. Блок программируемого нагрева позволяет вести линейный нагрев образцов от 20 до 1100 °С со скоростью от 0,1 до 5 град/с. Камера на-

грева образцов сопряжена через шлюз с монопольным масс-спектрометром MX-7304. Такая конструкция допускает быструю смену исследуемых образцов и проведение непрерывной записи интенсивностей выделяемых при нагреве газов с массами от 1 до 250 а.е.м. В измерительной ячейке масс-спектрометра вакуум не хуже 10^{-5} Па. Финишная откачка осуществлялась магниторазрядными насосами. Относительная погрешность измерения интенсивности массовых линий не превышает 5%. Перед экспериментом, при многократном прогреве вакуумной ячейки без образца, было установлено, что при температурах выше 800 °C интенсивность газовой выделенной водорода H_2 возрастает по сравнению с вакуумным уровнем максимум в 5..6 раз. При нагревании вакуумной ячейки с образцом, интенсивность газовой выделенной водорода возрастает по сравнению с вакуумным уровнем до 4-х порядков (рис. 1–3). Поэтому на представленных ниже рисунках, приведены зависимости интенсивности термостимулированного выделения водорода H_2 из образцов сплава циркония Э-125, без вычитания фона прогрева вакуумной ячейки.

Для оценки энергии связи водорода в ловушках использовался способ, основанный на калибровочных прямых зависимости энергии активации десорбции E_d от температуры $T_{\max,i}$, при которой наблюдается i -й максимум на зависимости выхода водорода от температуры и скорости нагрева [5]. Используя данные зависимости и учитывая малые различия между энергией связи атомов водорода в образце E_{cb} и энергией активации десорбции E_d , можно очевидным образом использовать данные зависимости для оценки E_{cb} . Для сравнения содержания водорода в разных образцах температурные зависимости выхода водорода от температуры (спектры) ТСГВ интегрировались по полному времени нагрева. Представленные ниже спектры ТСГВ получены при скорости нагрева 1 град/с.

Результаты и обсуждение

На рис. 1–3 представлены зависимости интенсивности термостимулированного выделения водорода из образцов от температуры.

На рис. 4 показаны зависимости интегрального выхода водорода от степени деформации и насыщения водородом. Интегрирование проводилось с помощью модуля интегрирования из пакета прикладных программ OriginPro 7.0 (OriginLab Corporation).

Сравнение кривых рис. 1–3 показывает, что деформации и насыщение образцов сплава циркония Э-125 водородом приводят к усложнению вида температурной зависимости ТСГВ – появляются характерные особенности (пики, ступеньки, перегибы). Стрелками на рис. 1–3 показаны максимумы температуры $T_{\max,i}$ соответствующие этим особенностям. Из рис. 1 видно, что даже просто насыщение исходного (недеформированного) образца водородом приводит к увеличению интенсивности

выхода водорода и усложнению вида зависимости. Отметим, что специфические особенности наблюдаются во всех спектрах ТСГВ, но их T_{\max} различаются, хотя некоторые из них (например, при $T_{\max}=515$ °C) наблюдаются на всех образцах, подвергшихся водородному насыщению.

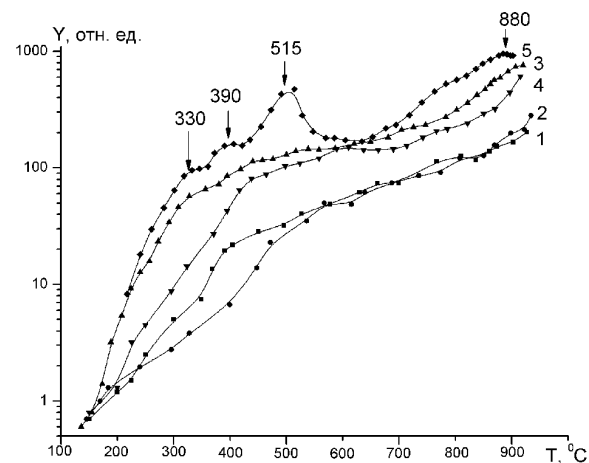


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности ТСГВ из образцов сплава циркония Э-125: 1) недеформированный образец и подвергшиеся деформации с относительным удлинением $\Delta l/l$, %: 2) 2,5, 3) 5,0, 4) 10,0; 5) недеформированный, насыщенный водородом образец

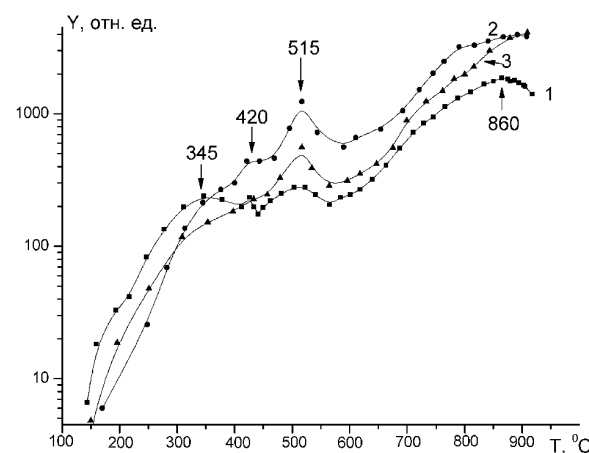


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности ТСГВ из образцов сплава циркония Э-125, вначале подвергшихся деформации и затем насыщенных водородом электролитическим способом, $\Delta l/l$, %: 1) 2,5, 2) 5,0, 3) 10,0

Отметим, что специфические особенности наблюдаются на всех кривых ТСГВ, но их T_{\max} различаются, хотя некоторые из них (например, при $T_{\max}=515$ °C) наблюдаются на всех образцах, подвергшихся водородному насыщению.

Известно, что указанные особенности связаны с выделением водорода из ловушек с определенной энергией активации десорбции E_d ; величины E_d однозначно связаны с T_{\max} [5]. Для анализа особенностей спектров ТСГВ примем следующие сокращения и допущения. Обозначим тип образца «F+N», если последовательность операций соответствует сначала его растяжению, а затем насыщению водо-

родом, и, наоборот, «Н+F» – сначала насыщение водородом, затем растяжение образцов, «F» – деформированные, но не насыщавшиеся образцы. Выделим характерные области температур, в которых располагаются особенности спектров. Каждой из этих областей, вероятно, соответствует определенный тип водородных ловушек, которые сначала пронумеруем (в дальнейшем приведем доводы в пользу конкретных дефектов, ответственных за каждый из типов ловушек). Таким образом, всю информацию об особенностях ТСГВ можно представить в виде таблиц 1 и 2.

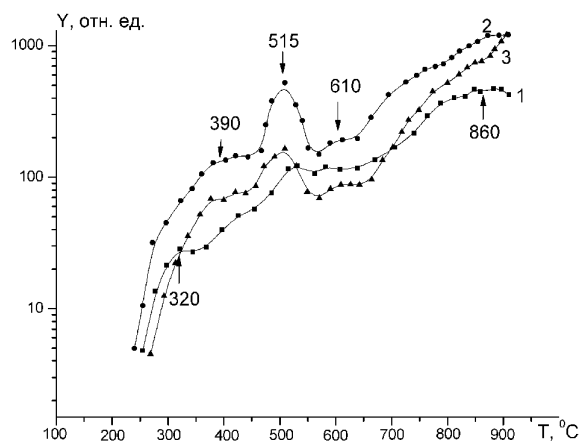


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности ТСГВ из образцов сплава циркония Э-125, вначале насыщенных водородом электролитическим способом и затем подвергшихся деформации, $\Delta l/l$, %: 1) 2,5, 2) 5,0; 3) 10,0 %

Таблица 1. Типы ловушек (1–5), соответствующие им температуры активации ($T_{\text{макс}}$), энергии активации десорбции (E_d) и энергии связи атомов водорода в ловушках ($E_{\text{св}}$)

| Тип ловушки | $T_{\text{макс}}$, °C | E_d , ккал/моль | $E_{\text{св}}$, эВ/атом |
|-------------|------------------------|-------------------|---------------------------|
| 1 | 320...345 | 39,0...40,7 | 1,70...1,77 |
| 2 | 390...420 | 43,7...45,7 | 1,90...1,98 |
| 3 | 515 | 52 | 2,25 |
| 4 | 610 | 58,2 | 2,53 |
| 5 | 860...880 | 74,6...76,1 | 3,24...3,30 |

Из табл. 1 видно, что в установленных температурных диапазонах соответствующие энергии связи различаются в сотых долях эВ и поэтому можно полагать, что в данном диапазоне мы имеем дело с одним типом ловушек.

Из табл. 2 видно, что наличие каждого из типов ловушек в образцах зависит от величины деформации и от последовательности операций деформации и насыщения. Относительное количество водорода, захваченного в ловушки, определяется порядком операций деформации и насыщения. Это видно как из сравнения интенсивностей разных участков спектров ТСГВ (соответствующих ловушкам 1–5) на рис. 1–3.

Таблица 2. Систематизация особенностей спектров ТСГВ, рис. 1–3

| Тип образца | $\Delta l/l$, % | Наличие ловушек данного типа ("+" – есть, "-" – нет) | | | | |
|-------------|------------------|------------------------------------------------------|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Исходный | 0 | + | + | + | - | + |
| F+H | 2,5 | + | - | + | - | + |
| F+H | 5,0 | + | - | + | - | - |
| F+H | 10,0 | - | + | + | - | - |
| H+F | 2,5 | + | - | + | + | + |
| H+F | 5,0 | - | + | + | + | - |
| H+F | 10,0 | - | + | + | + | - |

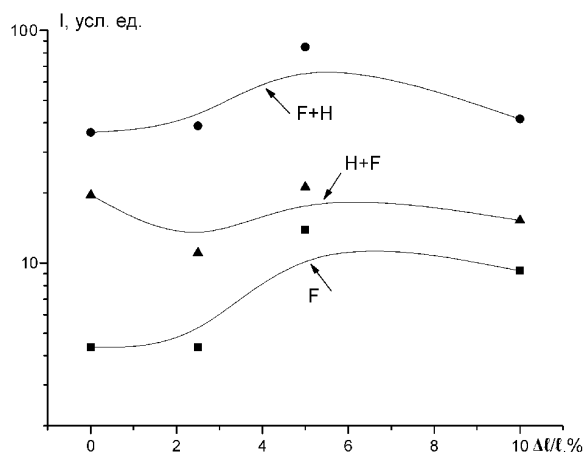


Рис. 4. Зависимости интегрального выхода водорода от степени деформации (величина погрешностей по обеим осям не превышает линейных размеров точек)

Сравнение кривых, представленных на рис. 4, показывает, что интегральный выход водорода:

1. повышается в несколько раз из деформированных образцов даже в случае, если их не насыщали водородом ни до, ни после деформации;
2. из образцов вначале деформированных, а затем насыщенных существенно выше, чем в других случаях;
3. в случаях, когда образцы вначале насыщались водородом, слабо зависит от величины деформации.

Максимальный интегральный выход водорода наблюдается при 5 %-ной деформации, при 10 %-ной деформации выход в исследованном диапазоне температур ниже, чем при 5 %-ной. Из этого, однако, не следует, что малые относительные деформации ($\leq 5\%$) способствуют накоплению водорода, а при больших ($\geq 10\%$) водород выгоняется из образца. Дело в том, что максимум термовыделения водорода из сплава циркония лежит выше 1000 °C и характер поведения спектров ТСГВ вблизи 1000 °C показывает, что этот максимум при 10 %-ной деформации существенно выше, чем в любых других случаях. Действительно, вблизи 1000 °C интенсивность спектра ТСГВ из образцов с $\Delta l/l=10\%$ (кривая 3 на рис. 2, 3) возрастает замет-

но быстрее, чем другие, так что кривая 3 пересекается с кривой 2. То есть, при большой степени деформации водород захватывается и преимущественно накапливается в ловушках с большой энергией связи, для которых $T_{\text{макс}} > 1000$ °С, а $E_{\text{св}} \geq 3$ эВ. Назовем эти ловушки ловушками с сильной связью, а ловушки типа 1–4 (табл. 1) ловушками со слабой связью.

Таблица 3. Сравнение относительного выхода водорода из ловушек с сильной и слабой связью

| Тип ловушек | $T_{\text{макс}},$ °С | Тип образца | | |
|-------------|-----------------------|--------------------------------|------|------|
| | | Исходный, насыщенный водородом | F+H | H+F |
| | | Y, отн. ед. | | |
| 5 | 880 | 943 | 4099 | 1210 |
| 1 | 330 | 57 | 130 | 35 |
| 3 | 515 | 473 | 562 | 164 |
| Отношения | Y_{880}/Y_{330} | 15,5 | 31,5 | 34,5 |
| | Y_{880}/Y_{515} | 1,99 | 7,3 | 7,4 |

Получим численные оценки перераспределения водорода между ловушками со слабой и сильной связью при деформации. Для этого в случае 10 %-ной деформации разделим интенсивность спектра 5, рис. 1, а также спектров 3, рис. 2 и 3, в точках, соответствующих максимальной температуре (~1000 °С) на интенсивность тех же спектров в точках, соответствующих первому и третьему типам особенностей (то есть соответствующих темпе-

ратурам 330 и 515 °С). Из результатов численных оценок, представленных в табл. 3, видно, что относительный выход водорода из ловушек с сильной связью при деформации увеличивается более чем в 2 раза по сравнению с ловушками типа 1 и более чем в 3 раза по сравнению с ловушками типа 3.

Описанные выше закономерности позволяют идентифицировать ловушки типа 1–4 как дислокации (с их различными модификациями) и межзеренные границы, а ловушки типа 5 и более высокоэнергетичные (не наблюдаемые в нашем эксперименте) как микропоры и микротрещины. Такая интерпретация в данной постановке эксперимента, в общем, очевидна, поскольку при растяжении образцов именно дислокации и межзеренные границы дают начало порам и трещинам.

Заключение

Установлено, что деформации сплава циркония Э-125 приводят к образованию ловушек с разными энергиями связи водорода. Преимущественный тип ловушек зависит от степени деформации. Энергии связи и количество водорода, захваченного в ловушки, зависят от величины деформации и от последовательности операций деформации и насыщения. Оценены величины энергий связи водорода в наблюдаемых типах ловушек, дана наиболее вероятная идентификация ловушек.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра, грант № 2864.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуглас Д. Металловедение циркония. – М.: Атомиздат, 1975. – 360 с.
2. Никулин С.А., Рожнов А.Б., Бабукин А.В. и др. Структура и сопротивление разрушению циркониевых сплавов для атомной энергетики // Материаловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – № 5. – С. 8–17.
3. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Кренинг М., Баумбах Х. Радиационно-стимулированный выход водорода из металлов. – Томск: ТГУ, 2000. – 263 с.
4. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Кренинг М., Баумбах Х. Возбуждение водородной подсистемы в металлах и сплавах ионизирующим излучением // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т. 303. – № 3. – С. 51–61.
5. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989. – 564 с.