УДК 538.9-405 + 62-1/-9

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА СКОРОСТЬ СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМ СПЛАВОМ Э110 С НАНЕСЕННЫМ СЛОЕМ НИКЕЛЯ

Кудияров В.Н., Бабихина М.Н., Кашкаров Е.Б., Сыртанов М.С.

Томский политехнический университет, Томск, e-mail: viktor.kudiiarov@gmail.com

В данной работе проведено исследование влияния температуры и давления на скорость сорбции водорода циркониевым сплавом Э110 с нанесенным слоем никеля. Увеличение скорости сорбции водорода возможно при нанесении слоя никеля на циркониевые сплавы, так как никель обладает хорошими физическими и химическими свойствами. И поэтому нанесение слоя никеля на циркониевый сплав Э110 способствует увеличению скорости сорбции водорода. Увеличение температуры наводороживания от 350 °С до 550 °С при постоянном давлении 2 атм. приводит к увеличению скорости сорбции в 4,45 раза для циркониевого сплава со слоем никеля. При увеличении давления наводороживания от 0,02 до 0,2 и от 0,2 до 2 атм. при постоянной температуре 550 °С скорость сорбции увеличивается в 49,6 и 4,67 раза соответственно.

Ключевые слова: циркониевый сплав, никелевое покрытие, наводороживание

INVESTIGATION OF HYDROGENATION PARAMETERS INFLUENCE ON THE HYDROGEN SORPTION RATE OF ZIRCONIUM ALLOY ZR-1NB COATED BY NICKEL LAYER

Kudiiarov V.N., Babikhina M.N., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: viktor.kudiiarov@gmail.com

Investigation of temperature and pressure altering influence on hydrogen sorption rate of zirconium alloy Zr-1Nb coated by nickel layer during hydrogenation at gas atmosphere was done in this work. It was shown that nickel coating on zirconium alloy results in significant hydrogen sorption rate increasing in temperature range 350 – 550 °C. The increasing of hydrogenation temperature from 350 °C to 550 °C at constant pressure 2 atm. leads to the hydrogen sorption rate increasing in 4.45 times for zirconium alloy coated by nickel layer. The increasing of hydrogenation pressure from 0.02 to 0.2 and from 0.2 to 2 atm. at constant temperature 550 °C leads to the hydrogen sorption rate increasing in 49.6 and 4.67 times respectively.

Keywords: zirconium alloy, nickel coating, hydrogenation

Водород оказывает существенное влияние на физико-химические и механические свойства металлов и сплавов. Особенно актуальна эта проблема для циркониевых сплавов, которые эксплуатируются в активной зоне ядерного реактора [1, 2]. Для проведения самых различных исследований необходимо подготавливать экспериментальные образцы с различными концентрациями водорода и с его различным распределением по объему материала. Однако при наводороживании циркониевых сплавов важно учитывать, что они покрыты оксидной пленкой, которая снижает скорость сорбции водорода, а в ряде случаев может и полностью предотвратить проникновение водорода.

Увеличение скорости сорбции водорода возможно при нанесении слоя никеля на циркониевые сплавы. Никель имеет высокую физическую и химическую адсорбционную активность по отношению к водороду, и обладает высокой степенью проницаемости для водорода. Кроме того, оксидная пленка на никеле образуется хуже, чем на цирконии, что способствует абсорбции водорода [3, 4].

С другой стороны на скорость сорбции водорода оказывают влияние параметры наводороживания. Так при наводороживании из газовой среды важными параметрами являются температура и давление водорода в реакционной камере [5]. В настоящей работе проведено исследование влияния нанесения слоя никеля на скорость сорбции циркониевым сплавом Э110 при различных режимах наводороживания из газовой среды.

Материалы и методы исследования

Для исследования использовались прямоугольные плоские образцы циркониевого сплава Э110 (Zr1 %Nb) размерами 20×20×0,6 мм. Образцы подверглись шлифованию для удаления окисной пленки с помощью наждачной бумаги с маркировками по ISO-6344 1500 и 2000 для достижения шероховатости R_a≈0,05 мкм [6]. Затем образцы подверглись ионной очистке, с последующим нанесением никеля. Ионная очистка и нанесение слоя осуществлялось методом магнетронного распыления [7] на вакуумной установке «Радуга-спектр». Наводороживание проводилось на установке Gas Reaction Controller LPB [8] при постоянном давлении 2 атм. и разных температурах в диапазоне 350-550 °С и при постоянной температуре 550 °С в диапазоне давлений водорода 0,02-2 атм.

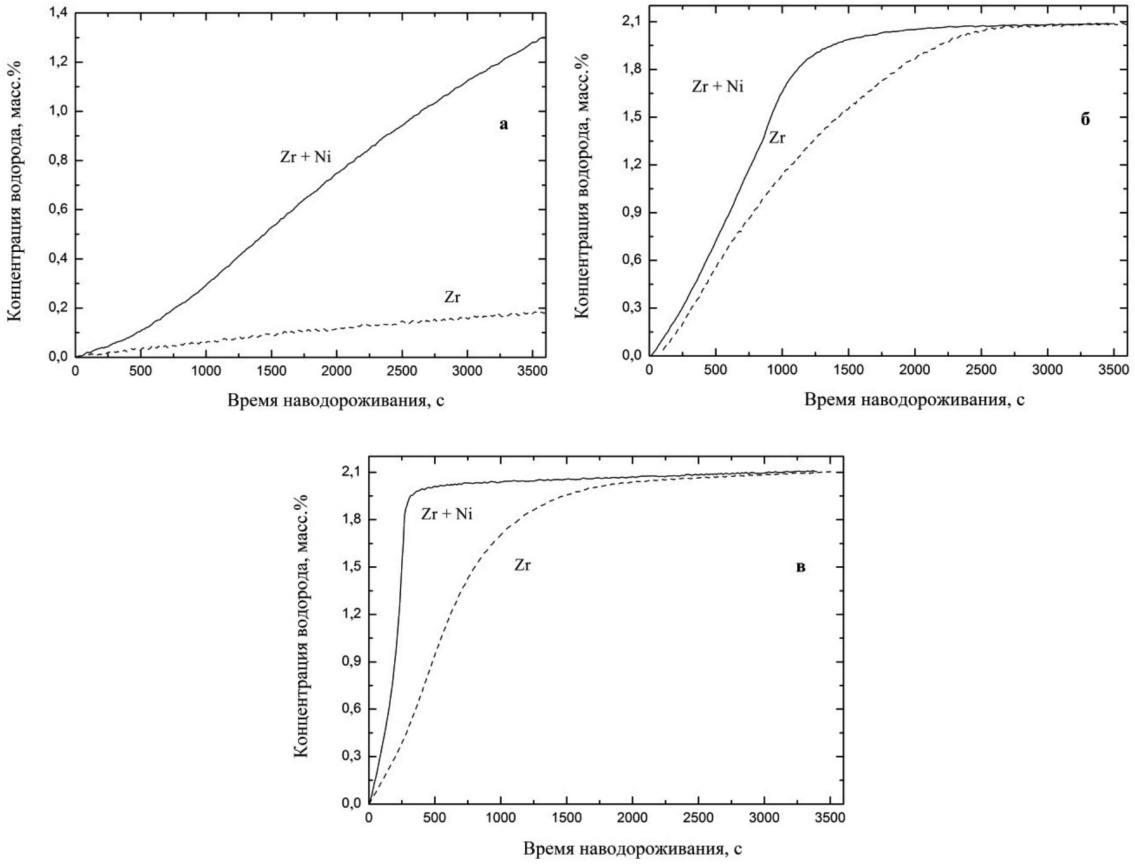

Рис. 1. Кривые сорбции водорода при давлении 2 атм. циркониевым сплавом Э110 до и после нанесения слоя никеля в зависимости от температуры наводороживания: а) 350 °С; б) 450 °С и в) 550 °С

Скорость сорбции водорода при различных температурах циркониевым сплавом Э110 до и после нанесения слоя никеля

Температура, °С	Скорость сорбции (цирконий), $\cdot 10^{-3}$ масс.%/с	Скорость сорбции (цирконий с никелем), $\cdot 10^{-3}$ масс.%/с
350	0,05	0,40
450	0,90	1,68
550	1,55	5,79

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые сорбции водорода при давлении 2 атм. циркониевым сплавом Э110 до и после нанесения слоя никеля в зависимости от температуры наводороживания.

Из данных кривых видно, что с увеличением температуры увеличивается скорость сорбции водорода цирконием. Так же в данных графиках сравнивается скорость сорбции водорода цирконием со слоем никеля и без него. Из полученных результатов видно, что никель увеличивает скорость проникновения водорода в материал.

Из данных кривых видно, что с увеличением температуры растет скорость сорбции водорода цирконием. Из полученных данных, представленных в таблице видно, что Ni способствует увеличению скорости проникновения водорода в материал.

Из данных, представленных в таблицы можно вычислить энергию диффузии водорода циркониевым сплавом Э110. Для этого необходимо полученное значение скорости сорбции водорода возвести в степень минус один и от полученного значения взять натуральный логарифм. Полученные значения должны соответствовать температуре в градусах Кель-

вина, возведенная в степень минус один. Далее необходимо графически показать получившуюся зависимость, в которой по оси абсцисс будут значения температуры, а на оси ординат значения натурального логарифма. Затем необходимо провести аппроксимирующую прямую, значение которой и будет являться энергией диффузии водорода. Графики экспериментальных данных представлены на рис. 2.

Полученное значение для циркониевого сплава без нанесенного слоя никеля, равное 9,07 Дж, хорошо коррелируется с литературными данными [9].

Также энергию диффузии водорода можно посчитать и теоретически исходя из данных статьи [10]. Из уравнения Аррениуса (1), показывающее соотношение между коэффициентом диффузии и температурой.

$$D = D_0 * \exp\left(\frac{-Q}{(k_B * T)}\right). \quad (1)$$

Сочетая данное соотношение и уравнение Аррениуса можно получить следующее уравнение (2):

$$\ln \tau = \ln \frac{B}{D_0} + \frac{Q}{k_B * T}, \quad (2)$$

где D_0 – ; Q – энергия диффузии; k_B – коэффициент Больцмана; T – температура.

На рис. 3 представлены кривые сорбции водорода при постоянной температуре 550 °С и различных давлениях: 0,02 атм., 0,2 атм., 0,5 атм., 1 атм., 1,5 атм., 2 атм.

Из данных кривых видно, что с увеличением давления растет скорость сорбции водорода. Это связано с тем, что при повышении давления увеличивается скорость адсорбции водорода цирконием.

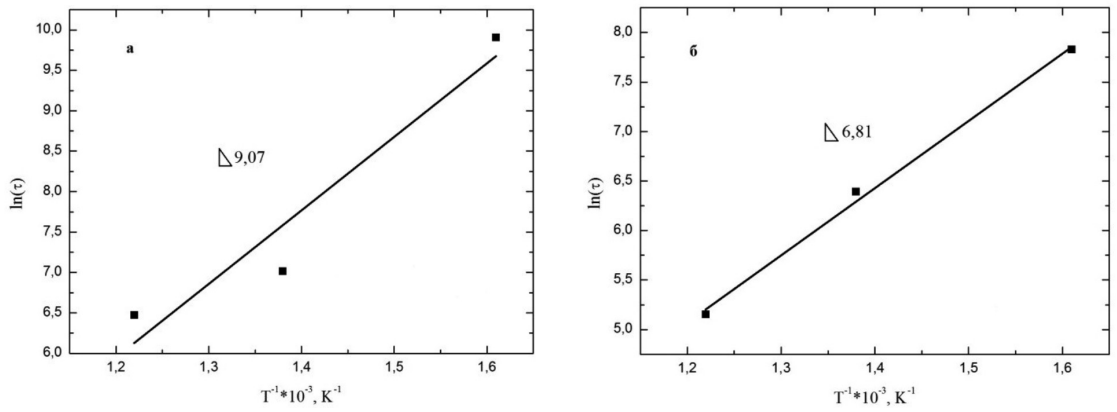

Рис. 2. Графики аппроксимирующих прямых при разной температуре без слоя никеля (а) и с нанесенным слоем никеля (б)

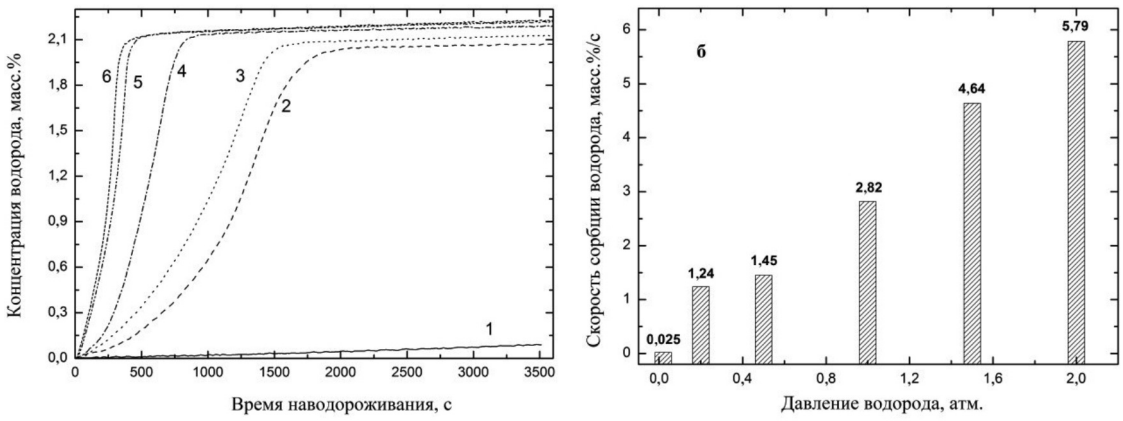

Рис. 3. Кривые сорбции водорода при температуре 550 °С циркониевым сплавом Э110 с нанесенным слоем никеля в зависимости от давления наводороживания: 1 – 0,02 атм.; 2 – 0,2 атм.; 3 – 0,5 атм.; 4 – 1 атм.; 5 – 1,5 атм.; 6 – 2 атм. (а) и скорость сорбции водорода при различных давлениях (б)

Заключение

Исследование циркониевого сплава Э110 с нанесенным слоем никеля показало, что при увеличение давления до 2 атм. проводит к увеличению скорости сорбции до $5{,}79^{x}10^{-3}$ масс.%/с при постоянной температуре 500 °С. Изменение давления от 0,02 атм. до 2 атм. при постоянной температуре 500 °С привело к увеличению концентрации водорода от 0,08 масс.% до 2,2 масс.%. Аналогичное исследование проводилось и для исходного циркония и с нанесенным слоем никеля при постоянном давлении. Данная часть исследования показала, что при температуре 550 °С и постоянном давлении 2 атм. скорость сорбции водорода увеличивается до $1{,}55\times10^{-3}$ масс.%/с и до $1{,}78\times10^{-3}$ масс.%/с для исходного циркония и с нанесенным слоем никеля соответственно. Изменение температуры от 350 °С до 550 °С при постоянном давлении 2 атм. привело к увеличению концентрации водорода от 0,2 масс.% до 2,1 масс.% и от 1,3 масс.% до 2,1 масс.% для исходного циркония и с нанесенным слоем никеля соответственно. Посчитанная энергия диффузии водорода равна 9,07 Дж и 6,81 Дж для исходного циркония и с нанесенным слоем никеля соответственно.

Список литературы

1. Воеводин В.Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – № 2. – С. 10–22.

2. Steuwer A. et al. Evidence of stress-induced hydrogen ordering in zirconium hydrides // Acta Materialia. – 2009. – Т. 57. – № 1. – С. 145–152.

3. Bibienne T. et al. Synthesis, characterization and hydrogen sorption properties of a Body Centered Cubic 42Ti–21V–37Cr alloy doped with Zr 7 Ni 10 //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 620. – С. 101–108.

4. Kido T., Sugano N. Trans. // At. Energy Soc. Jpn. 1 (2002) 469-471 (на японском).

5. Кудияров В.Н., Лидер А.М., Пушилина Н.С., Тимченко Н.А. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды // Журнал технической физики. – 2014. – № 84(9). – С. 23.

6. Литовченко С.В. и др. Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры. – 2012.

7. Arnell R.D., Kelly P.J. Recent advances in magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Т. 112. – № 1. – С. 170–176.

8. Кудияров В.Н., Лидер А.М. Изучение процессов сорбции и десорбции водорода при помощи автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP. – 2013. – № 10. – С. 3466–3471.

9. Янилкин А.В. Моделирование диффузии водорода в гидриде циркония на основе метода квантовой молекулярной динамики // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – № 9.

10. Yexin C. Kinetics of Hydrogen Diffusion in Ti-6Al-4V Alloy //Rare Metal Materials and Engineering. – 2015. – Т. 44. – № 3. – С. 553–556.