

КИНЕТИКА ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ ТВЭЛЬНЫЕ ОБОЛОЧКИ ИЗ СПЛАВА Zr-1%Nb

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

*Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт",
Харьков, Украина
E-mail: glazunov@ipp.kharkov.ua*

Описана методика и результаты измерений водородопроницаемости твэльных оболочек из сплава Zr-1%Nb в зависимости от температуры 923...1123 К и давления $(0,1...1,4) \cdot 10^4$ Па. Показано, что лимитирующей стадией процесса проникновения водорода в диапазоне температур 923...1023 К является диффузия, а при повышении температуры до 1073...1123 К определяющими становятся процессы на поверхности мембраны. При этом величина энергии активации меняется от 74 до 278,5 кДж/моль. Обсуждается и анализируется факт смены физических механизмов, ограничивающих процесс проникновения водорода, с ростом температуры.

1. ВВЕДЕНИЕ

Проведенные ранее [1] исследования кинетики проникновения водорода в двухслойных (биметаллических) системах, состоящих из вакуумно-дуговых микрометровых пленок Zr или сплава Zr-1%Nb и подложки из палладия, показали возможность эффективного удаления водорода из материала оболочек твэлов путем его диффузионного отвода через Pd. Установлено, что водород легко преодолевает барьер на межфазной границе двух материалов как со стороны пленки, так и со стороны палладия. Поскольку кинетика проникновения водорода через тонкие пленки может существенно отличаться от поведения водорода в массивном материале, представляло интерес изучить проникновение водорода непосредственно через материал оболочек твэлов. Знание характеристик поведения изотопов водорода, в частности водородопроницаемости j , необходимо для правильной оценки состояния конструкционных материалов реакторов и прогнозирования ресурса работы изделий из этих материалов [2].

2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Феноменологически количество водорода, проникающего через единицу поверхности металла толщиной l см за единицу времени, определяется первым законом Фика [3]:

$j = D \Gamma^1(n_1 - n_2)$, где D - коэффициент диффузии, n_1 - и n_2 - концентрация водорода на входной и обратной стороне мембраны соответственно.

При $n_2 \ll n_1$ и больших скоростях поверхностных процессов (лимитирующей стадией является диффузия) уравнение для проницаемости запишется следующим образом:

$j = K \cdot L^{-1} \cdot p^{0,5} \cdot e^{(E/RT)}$, где $K = D \cdot S$ - коэффициент проницаемости; S - коэффициент растворимости; $E = E_D + E_S$ - энергия активации проницаемости; E_D - энергия активации

диффузии; E_S - энергия активации растворения. Единицы измерения скорости проникновения j в системе СИ - моль/(с·м²), используют также N см³/(с·см²), а при низком давлении газа (Па·л)/(с·см²) (или (Торр·л)/(с·см²)) и вероятность проникновения молекул за одно столкновение с поверхностью. При существенной роли поверхностных процессов часто используют следующее уравнение для j :

$j = K \cdot L^{-1} \cdot p^{0,5} [k \cdot p^{0,5} / (1 + k \cdot p^{0,5})] \cdot e^{(-E/RT)}$, где k - константа.

Схема установки для измерений скорости проникновения водорода показана на рис. 1.

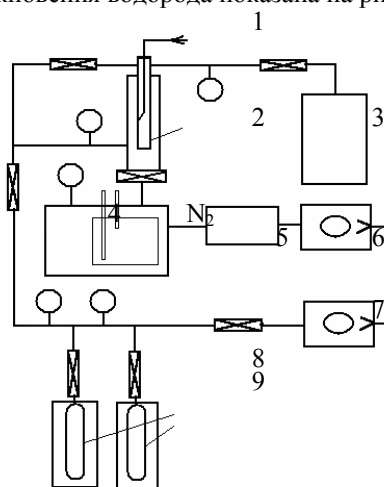


Рис. 1. Схема установки для измерения водородопроницаемости: 1 - термопара; 2 - образцы; 3 - теческатель ПТИ-10; 4 - азотный конденсационный насос; 5 - диффузионный насос; 6, 7 - форвакуумные насосы; 8, 9 - баллоны с водородом и гелием

Для изучения проникновения водорода непосредственно сквозь образцы из сплава Zr-1%Nb, который используется в реакторах, были изготовлены трубчатые образцы, как части твэльных трубок диаметром 9,2×0,6 мм и длиной 41 см. Один конец трубки герметично заварен. Образец крепился в модуле диффузионной системы, который включает в себя

фланец из нержавеющей стали, электроизолятор и медный токоподвод (рис. 2).

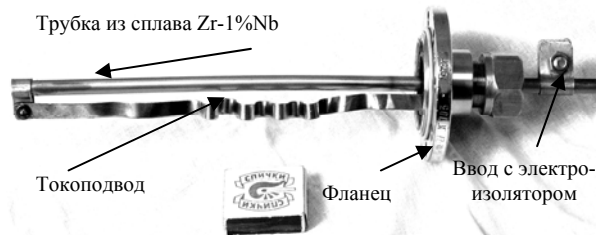


Рис. 2. Диффузионный модуль для измерения потока водорода через твэльные оболочки

Внешняя поверхность трубки обращена в вакуумный объем, а на внутреннюю поверхность подавали водород при разном давлении. Нагрев до температур 873...1123 К проводили прямым пропусканием тока. Измерение температуры образца проводилось при помощи хромель-копелевой термопары, размещенной внутри трубки. Удельный поток водорода j через мембрану измерялся методом постоянного давления [4]. Во время эксперимента вакуумная камера сначала откачивалась диффузионным насосом до давления около $p_0=6 \cdot 10^{-4}$ Па, потом проводился прогрев образца при максимально возможной температуре $T=1123$ К. Перед измерением проницаемости водорода проводилась проверка образца на герметичность, для чего во внутренний объем трубки, предварительно откачанный с помощью высоковакуумной системы течеискателя, подавался гелий при давлении 10^5 Па. Необходимо отметить, что прогрев образцов при высокой температуре приводил к их существенному прогибу (рис. 3). Это происходило из-за горизонтального расположения образца в камере измерений (конструктивные особенности вакуумной камеры не позволяли разместить в ней образец в вертикальном положении) и большого градиента температур по краям образца. Поскольку при этом не происходило разгерметизации образца и площадь его поверхности не менялась, данное явление не отражалось на результатах измерений скорости проникновения и энергии активации проницаемости.



Рис. 3. Экспериментальный образец после длительного прогрева при 1123 К

После откачки газов, которые десорбируются из мембраны во время нагрева, в камере опять устанавливалось давление p_0 около $6 \cdot 10^{-4}$ Па и к

внутренней стороне трубки прилагалось заданное давление водорода в интервале $1,33 \cdot 10^5$ Па. При этом давление водорода p в вакуумной камере постепенно росло. Когда давление p в вакуумной камере устанавливалось на постоянном уровне, его измеряли. Зная это давление и скорость откачки S , можно рассчитать поток водорода через мембрану или удельный поток водорода в соответствии с уравнением $j = (p-p_0) \cdot S/F$, где F – эффективная площадь поверхности мембраны, а p_0 – начальное давление в камере измерений.

Измерение изотерм и изобар проницаемости, расчет величины энергии активации водородопроницаемости проводились по методике, изложенной в работах [1, 4].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 4-7 показаны зависимости скорости проникновения от давления водорода (изотермы проницаемости) для образцов твэльных трубок из сплава Zr-1%Nb. Видно, что первый закон Фика ($j \sim p^{0.5}$) при температурах 973...1023 К точнее описывает экспериментальные данные, чем зависимость $j \sim p$, что свидетельствует о том, это лимитирующей стадией процесса является диффузия.

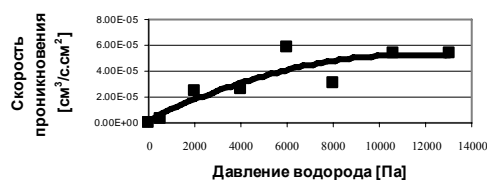


Рис. 4. Изотерма водородопроницаемости Zr-1%Nb трубки, $j(p)$ при $T=973$ К

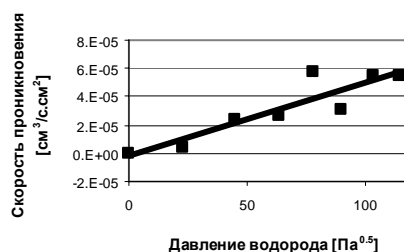


Рис. 5. Изотерма водородопроницаемости Zr-1%Nb трубки $j(p^{0.5})$ при $T=973$ К

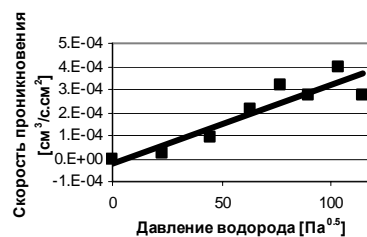


Рис. 6. Изотерма водородопроницаемости Zr-1%Nb трубки $j(p^{0.5})$ при $T=1023$ К

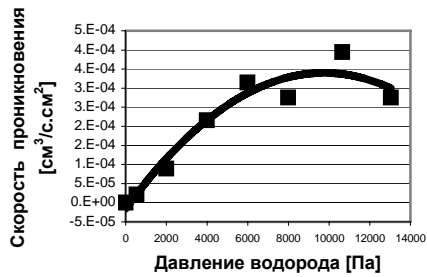


Рис.7. Изотерма водородопроницаемости Zr-1%Nb трубки $j(p)$ при $T=1023\text{ K}$

Однако при последующем росте температуры образца ситуация меняется (рис. 8-11). Видно, что закон $j \sim p$ при высоких температурах лучше описывает экспериментальные данные, что свидетельствует о повышении роли поверхностных процессов, которые в этом случае являются определяющими.

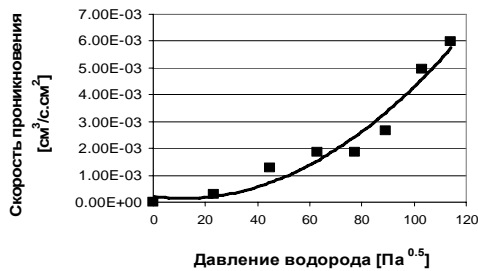


Рис.8. Изотерма водородопроницаемости Zr-1%Nb трубки $j(p^{0.5})$ при $T=1073\text{ K}$

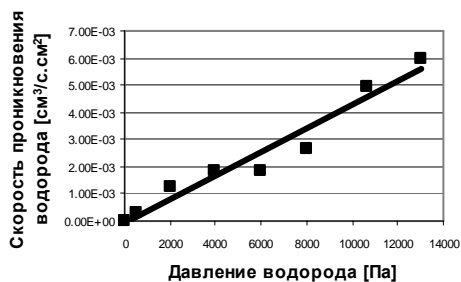


Рис.9. Изотерма водородопроницаемости Zr-1%Nb трубки $j(p)$ при $T=1073\text{ K}$

На рис. 12 показаны зависимости скорости проникновения водорода от температуры образца (изобары проницаемости) для образцов твэльных трубок из сплава Zr-1%Nb. Видно, что закон Аррениуса (экспоненциальная зависимость от температуры) выполняется. Величины энергии активации проницаемости водорода сквозь оболочки из сплава Zr-1%Nb определены по наклонам прямых рис. 12 и составили 234 и 278,5 кДж/моль, что значительно выше, чем

энергия активации проницаемости сквозь тонкие вакуумно-дуговые пленки Zr и Zr-1%Nb - 14,5 и 32 кДж/моль, приведенные в [1].

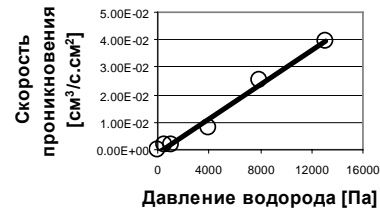


Рис.10. Изотерма водородопроницаемости Zr-1%Nb трубки $j(p)$ при $T=1123\text{ K}$

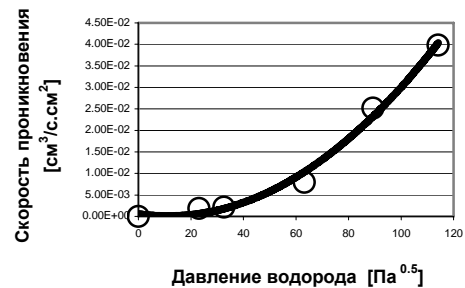


Рис.11. Изотерма водородопроницаемости Zr-1%Nb трубки $j(p^{0.5})$ при $T=1123\text{ K}$

Заметим, что энергия активации проницаемости сквозь твэльные трубки из сплава КТЦ-110, измеренная в температурном диапазоне 773...973 K при низком давлении водорода (0,1 Па, рис. 13), в несколько раз ниже и составляет 74 кДж/моль.

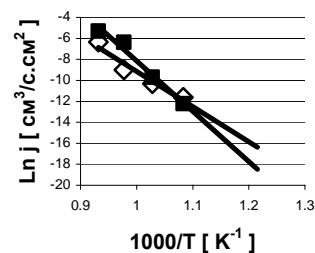


Рис. 12. Изобары проницаемости трубок из сплава Zr-1%Nb при давлении водорода 2000 Па

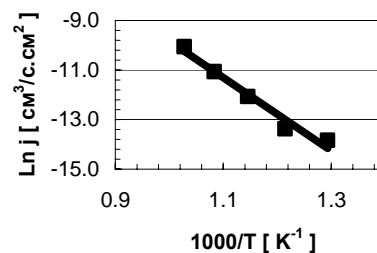


Рис. 13. Изобара проницаемости при давлении водорода 0,1 Па

Причиной таких изменений энергии активации может быть рост газовой выделенности с температурой. Несмотря на многочасовой отжиг в вакууме при температуре 1073 К перед измерением проницаемости, этого, по-видимому, недостаточно для полного удаления примесей из материала трубки. Примесные газы, которые выходят на поверхность а это в основном, вода, СО и СО₂, блокируют центры хемосорбции, затрудняя выход и поглощение водорода.

4. ВЫВОДЫ

Установлено, что лимитирующей стадией процесса проникновения водорода сквозь твэльные трубки из сплава Zr-1%Nb (КТЦ-110) в диапазоне температур 923...1123 К и давлений $(0,1...1,4) \cdot 10^4$ Па является диффузия. При повышении температуры до 1073...1123 К определяющими становятся процессы на поверхности мембраны.

Показано, что величины энергии активации проникновения водорода сквозь твэльные трубки из сплава Zr-1%Nb существенно зависят от температурного диапазона и составляют величину от 74 до 278,5 кДж/моль. Этот факт подтверждает изменение физических механизмов, лимитирующих процесс

проникновения водорода сквозь материал твэльных трубок с ростом температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.П. Глазунов, В.М. Ажажа, А.А. Андреев, Д.И. Барон, Е.Д. Волков, А.Л. Конотопский, И.М. Неклюдов, А.П. Свиначенко. Кинетика проникновения водорода в двухслойных диффузионных системах на основе циркония и палладия // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2007, № 6, с. 13-17.
2. С.В. Иванова. Диффузия водорода, поглощенного в процессе изготовления и эксплуатации, в циркониевых изделиях активных зон реакторов на тепловых нейтронах // *Труды 5-й Международной конференции «Водородная экономика и водородная обработка материалов»*, Донецк, 21-25 мая 2007. Т. 2, с. 796-800.
3. Е. Фромм, Е. Гебхардт. *Газы и углерод в металлах*. М.: «Металлургия», 1964, 712 с.
4. 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.

Статья поступила в редакцию 05.09.2008 г.

КИНЕТИКА ПРОНИКНЕННЯ ВОДНЮ КРИЗЬ ТВЕЛЬНІ ОБОЛОНКИ ІЗ СПЛАВУ Zr-1%Nb

*Г.П. Глазунов, В.М. Ажажа, Д.И. Барон, Е.Д. Волков,
І.Д. Іванов, І.М. Неклюдов, А.П. Свиначенко*

Описана методика і результати вимірювань водневої проникності твельних оболонок із сплаву Zr-1% Nb залежно від температури 923...1123 К і тиску $(0,1...1,4) \cdot 10^4$ Па. Показано, що лімітуючою стадією процесу проникнення водню в діапазоні температур 923...1023 К є дифузія, а при підвищенні температури до 1073...1123 К визначаючими стають процеси на поверхні мембрани. При цьому величина енергії активації міняється від 74 до 278,5 кДж/моль. Обговорюється і аналізується факт зміни фізичних механізмів, що обмежують процес проникнення водню, із зростанням температури.

KINETICS OF HYDROGEN PENETRATION THROUGH FUEL CLADDINGS MADE OF Zr-1%Nb ALLOY

*G.P. Glazunov, V.M. Azhazha, D.I. Baron, E.D. Volkov,
I.D. Ivanov, I.M. Neklyudov, A.P. Svinarenko*

The methodics and the results are described of measurements of hydrogen permeation through fuel claddings made of Zr-1% Nb alloy in dependence on temperature 923...1123 K and pressure $(0,1...1,4) \cdot 10^4$ Pa. It is shown that the limiting stage of hydrogen penetration process in the temperature range of 923...1023 K is diffusion, but when temperature increases to 1073...1123 K, the main role plays the processes on the membrane surface. At the same time activation energy of hydrogen permeability changes from 74 to 278.5 kJ/mole. The fact is discussed and analyzed of the changing of physical mechanisms which limits hydrogen penetration process with temperature increase.