

**РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ ПОСЛЕ  
НАВОДОРОЖИВАНИЯ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ РАВНОМЕРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ**

Т.С. Прямушко, А.А. Михайлов

Научный руководитель: ассистент каф. ОФ ФТИ, к.т.н. Р.С. Лаптев

Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [tatyana.pryamushko@mail.ru](mailto:tatyana.pryamushko@mail.ru)

**CALCULATION OF HYDROGEN DIFFUSION TIME IN ZIRCONIUM ALLOY AFTER  
HYDROGENATION TO ACHIEVE UNIFORM CONCENTRATION**

T.S. Priamushko, A.A. Mikhaylov

Scientific Supervisor: assistant of General Physics Department, Dr. R.S. Laptev

Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin av., 30

E-mail: [tatyana.pryamushko@mail.ru](mailto:tatyana.pryamushko@mail.ru)

***Abstract.** This study reports is about the time calculation of the hydrogen diffusion in zirconium samples after hydrogenation to achieve uniform hydrogen concentration from the surface to the depth. As a result of this work selection of parameters of the extract in an inert gas atmosphere after hydrogen saturation was carried out -  $T_e = 650 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $P_e = 1 \text{ atm}$ . The hydrogen redistribution time over the sample volume to achieve uniform concentration distribution was calculated and  $t = 152 \text{ minutes}$ .*

Качественный и количественный анализ водорода в циркониевых сплавах, используемых в качестве конструкционных материалов в ядерной энергетике, является важной и довольно сложной задачей, так как большинство современных аналитических методик нечувствительны к водороду. В связи с этим широкое применение нашла спектрометрия плазмы тлеющего разряда [1]. Преимущества данного метода заключаются в высокой скорости сканирования материала и высокой аналитической точности анализа. Однако проведение количественного анализа водорода в циркониевых сплавах невозможно на данном этапе, поскольку данный прибор требует калибровки. Существует необходимость в создании стандартных образцов по водороду, которые удовлетворяли бы требованиям по геометрической форме, размерам, концентрациям и распределению элементов по всему объему образцов. Проникновение водорода в металл характеризуется его неравномерным распределением от поверхности к объему [2], что является недопустимым при производстве стандартов. В связи с этим, для перераспределения водорода по объему материала после наводороживания циркония необходимо выдерживать материал в атмосфере инертного газа при высоких давлении и температуре. Целью настоящей работы являлся подбор параметров выдержки образцов циркониевого сплава Э110 в атмосфере инертного газа после насыщения водородом, а также расчет времени перераспределения водорода по объему материала для достижения равномерного распределения концентрации.

Для устранения дефектов из структуры циркония перед насыщением производится отжиг при температуре  $T_0=580 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 180 мин. Затем производится насыщение из газовой среды при температуре  $T_n=550 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $P_n=0,5-1 \text{ атм}$ , время насыщения зависит от концентрации, до которой

необходимо проводить наводороживание. Исходя из проведенных ранее исследований по установлению коэффициентов диффузии при высоких температурах [3], в качестве параметров выдерживания циркония в среде инертного газа была выбрана температура  $T_{в}=500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давление  $P_{в}=1\text{ атм}$ . Поскольку в процессе выдерживания источника водорода нет, данная задача заключается в решении 2-го уравнения Фика (1) [4], которое является дифференциальным уравнением параболического типа.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad t \geq 0, \quad -\infty < x < \infty \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация водорода (Н),  $D$  – коэффициент диффузии Н в цирконии (Zr),  $t$  – время,  $x$  – толщина слоя. Поскольку выдерживание будет производиться непосредственно после насыщения, то допустимо сделать предположение, что коэффициент диффузии  $D$  не зависит от концентрации водорода. Воспользуемся подстановкой Больцмана

$$\lambda(C) = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (2)$$

Получим новое уравнение

$$\frac{dC}{d\lambda} \lambda = -2D \frac{d^2 C}{d\lambda^2} \quad (3)$$

После проведения математических операций, описанных в работе [4] решение сводится к интегралу

$$C = A' \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} e^{-\delta^2} d\delta + B, \quad (4)$$

где  $\delta = \lambda/(2\sqrt{D})$ . Таким образом, интеграл приводится к интегралу ошибок Гаусса, для которого не существует аналитического решения. Окончательное решение уравнения (4) можно получить при выполнении граничных условий:

$$t = 0 \{ c = c_1 \text{ для всех } x > 0 \} .$$

В соответствии с этим окончательное решение сводится к функции

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \Psi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (5)$$

где  $c$  – концентрация на глубине  $x$ ,  $c_0$  – концентрация при  $x=0$ ,  $\Psi$  – функция ошибок Гаусса. При известной толщине образца, в котором будет протекать диффузионный процесс, можно определить соотношение  $c/c_0$ . Для этого были построены приблизительные графики распределения водорода по объему исследуемого образца, представленные на рисунке 1. Площадь под кривой должна быть равна концентрации водорода в образце, соответственно соотношение  $c/c_0$  вычисляется исходя из значений  $C$  в точке  $x=0$  (рисунок 1).

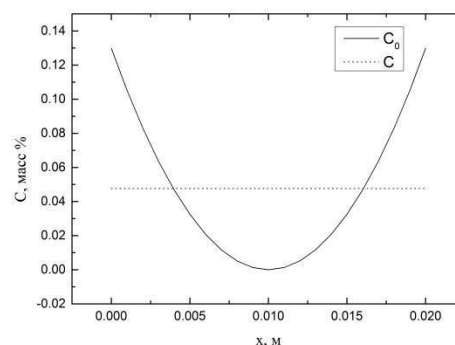


Рис. 1. Модель распределения водорода по объему образца:  $c_0$  – непосредственно после насыщения,  $c$  – после перераспределения водорода по объему образца

Как видно из графика, максимальная концентрация  $c_0$  в образце достигает приблизительно 0,13 масс.% и скапливается преимущественно в поверхностном слое, а перераспределенный водород имеет равномерную концентрацию приблизительно 0,05 масс.%. соответственно соотношение  $c/c_0 \approx 0,4$ . Для определения значения  $X=x/(2\sqrt{Dt})$  воспользуемся графиком функции ошибок Гаусса (рисунок 2).

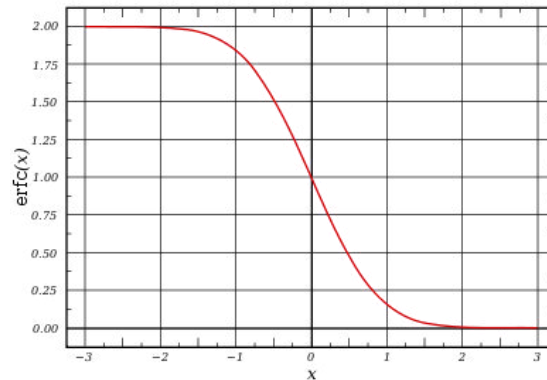


Рис. 2. Функция ошибок Гаусса

Как видно из графика,  $X=0,6$ . Так как процесс насыщения проводится с обеих сторон одновременно и в одинаковых условиях, то для удобства расчета за толщину насыщаемого объекта будем считать расстояние, равное половине истинной толщины образца. Таким образом,  $x=0,1$  см. Коэффициент диффузии  $D$  для чистого циркония был рассчитан и определен экспериментальным путем в работе [5], и равен  $D=6,79 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. Выражая  $t$  из выражения (5), получаем:

$$\sqrt{t} = \frac{x}{1,2 \cdot \sqrt{D}} \quad (6)$$

Подставляя полученные данные в выражение (6), получаем значение времени выдерживания образцов циркониевого сплава Э110 толщиной 2 мм в атмосфере инертного газа  $t=17$  минут. Однако коэффициент диффузии приведен для чистого циркониевого сплава, поэтому для сплава Э110 (Zr-1%Nb) необходимо ввести поправочный коэффициент  $\alpha=1,5$ . распределение концентрации водорода по объему циркониевого сплава становится равномерным за время  $t=25$  минут.

Таким образом, в результате данной работы был проведен подбор параметров выдержки образцов циркониевого сплава Э110 в атмосфере инертного газа после насыщения водородом –  $T_v=500$  °С и  $P_v=1$  атм, а также расчет времени перераспределения водорода по объему образца для достижения равномерного распределения концентрации  $t=25$  минут.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Пупышев. Тлеющий разряд по Гримму. Физические основы, исследование. Аналитика и контроль. Т. 11 (2007). С.74-130.
2. V.N. Kudiiarov, L.V. Gulidova, N.S. Pushilina, A.M. Lider Application of Automated Complex Gas Reaction Controller for Hydrogen Storage Materials Investigation. Advanced Materials Research. Vol. 740(2013). P. 690-693.
3. N.L. Peterson. Diffusion in refractory metals. – ADVANCED METALS RESEARCH CORP SOMERVILLE MA, 1960. – 164 p.
4. В. Зайт. Диффузия в металлах: Процессы обмена мест. – Изд-во иностр. лит., 1958. – 378 с.
5. J. J. Kearns. Diffusion coefficient of hydrogen in alpha zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 – Journal of Nuclear Materials, 1972. – P. 330-338.