

**РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ Zr-1Nb
МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ**И.С. Саквин

Научный руководитель: старший преподаватель, к.т.н. В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050
E-mail: sakvinis@gmail.com

**CALCULATION OF COEFFICIENT OF HYDROGEN DIFFUSION IN ZIRCONIUM Zr-1Nb ALLOY
BY HIGH-TEMPERATURE PERMEABILITY**I.S. Sakvin

Scientific Supervisor: Senior Lecturer, Ph.D. V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: sakvinis@gmail.com

***Abstract.** In this paper, we apply the method for calculating the diffusion coefficient of hydrogen at high temperatures using a mass spectrometer as an analyzer. In the study of the zirconium Zr-1Nb alloy at a temperature of 550 °C, it was noticed that using this technique it is possible to trace the phase transformations occurring in the process of one-sided hydrogen absorption.*

Введение. Исследование взаимодействия водорода с металлами и сплавами имеет широкое распространение в мире. Водород оказывает негативное воздействие на кристаллическую решетку металлов, тем самым приводя к охрупчиванию материалов. Следовательно, необходимо разрабатывать различные защитные покрытия, производить модификации поверхности и т.д. Циркониевые сплавы нашли широкое применение в реакторостроении в виде оболочек тепловыделяющих носителей. Это связано с высокой прочностью и коррозионной стойкостью материала, а также с низким сечением захвата тепловых нейтронов. В связи с тем, что реакторы с теплоносителем в виде воды работают при высоких температурах, в них может начаться пароциркониевая реакция с выделением водорода. Следовательно, одним из важных требований к циркониевым сплавам является водородостойкость. Одним из методов позволяющих качественно определить эффективность покрытий, защищающих материал от пагубного воздействия водорода, является метод высокотемпературной проницаемости.

Материалы и методы. Для проведения экспериментов по диффузии водорода использовался автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller со специально разработанной газовой камерой [1]. Данный комплекс способен исследовать воздействие всевозможных процессов одностороннего наводороживания металлической мембраны на различные защитные покрытия, используя широкий спектр различных параметров насыщения, что помогает исследовать системы металл-водород еще более углубленно. В исследовании используется следующая методика: после подготовки образца путем утончения до 100 мкм, он закрепляется между входным и выходным объемами. Далее производится вакуумирование данных объемов и нагрев до рабочей температуры. После нагревания производится напуск водорода во входную часть камеры. При этом с выходной стороны с помощью масс-

спектрометрической регистрации производится измерение давления водорода, прошедшего сквозь образец. В данном методе для нахождения параметров проницаемости водорода сводится к решению уравнения Фика с граничными условиями первого рода:

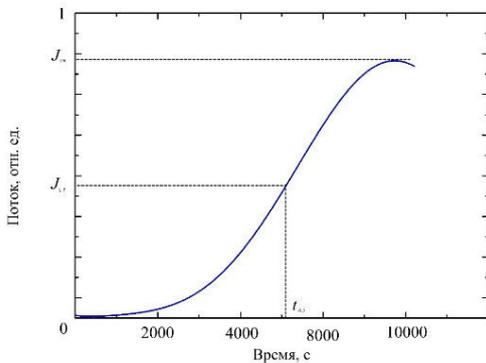


Рис. 1. Кривая проницаемости водорода сквозь металлическую мембрану

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x},$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

$$\begin{cases} C|_{t=0} = 0, 0 \leq X \leq l \\ C|_{t \geq 0} = S_H \sqrt{P_0}, X = 0 \\ C|_{t \geq 0} = 0, X = l \end{cases}$$

Для расчёта коэффициента диффузии можно воспользоваться величиной стационарного потока, имеющего следующее выражение:

$$J_{ст} = J(t, l)|_{t \rightarrow \infty} = \frac{DS_H}{l}$$

Исследуя зависимость $J(t)$ (рисунок 1) можно выделить характеристическую точку, это время установления половины стационарного потока $t_{0.5}$.

В исследованиях с использованием масс-спектрометрического анализа для диффузии из среды с постоянной концентрацией необходимо использовать следующее выражение [2]:

$$D = \frac{l^2}{4Zt_{0.5}}$$

Значение коэффициента Z находится из таблицы функции интеграла вероятности $erf(Z) = x$. Где x – ошибка определения потока методом масс-спектрометрического анализа.

Результаты. Анализируя полученную диффузионную кривую для циркониевого сплава Э110 с нанесенным на поверхность никелевым покрытием (рисунок 2а) можно выделить несколько характеристических точек. Данные точки связаны с изменением значения касательной к графику функции потока от времени. Точка t_1 – характеризует начало превращения α – фазы циркония в метастабильную γ – фазу. Точка t_2 – характеризует начало диффузии в $\alpha + \delta$ – фазе циркония. Точка t_3 – характеризует полное превращение α – фазы в δ – фазу. (degrees – градусы, Time – Время, min – мин, Intensity – Интенсивность, a.u. – отн.ед.)

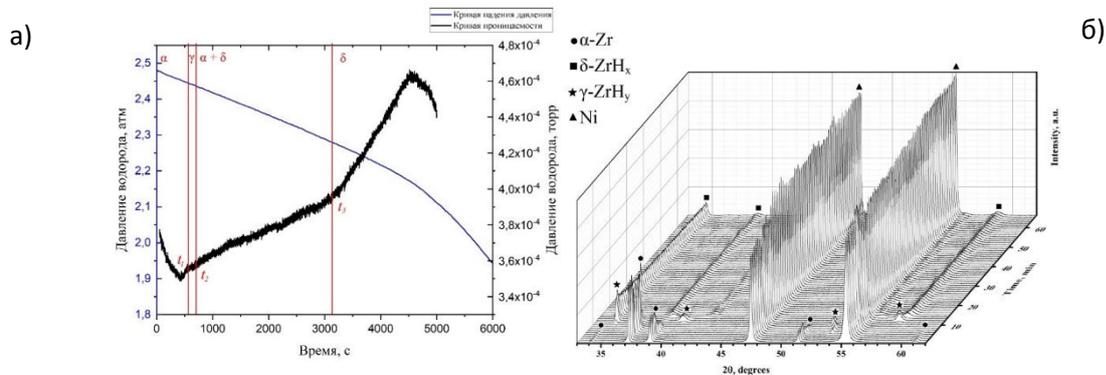


Рис. 2. Кривая проницаемости водорода в циркониевом сплаве Zr-1Nb (а) и фазовые переходы в системе Zr-H (б) при температуре 550 °С [3]

Данные точки хорошо коррелируются с теоретическими данными, полученными путем применения синхротронного облучения для дифракции рентгеновских лучей при наводораживании циркониевого сплава Zr-1Nb из газовой среды [3]. При температуре 550 °С имеются следующие данные (рисунок 26). Из графика можно заметить, что при наводораживании исследуемых образцов время существования α – фазы ограничено 10 минутами. Метастабильная γ – фаза существует не более 5 минут. Далее можно заметить присутствие δ – гидрида циркония.

Используя ранее описанную методику определения коэффициента диффузии водорода получены следующие результаты, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Полученные параметры при исследовании диффузии в α – и δ – цирконии

| Параметр | α – фаза | δ – фаза |
|---|-------------------------|-------------------------|
| Время установления половины стационарного потока, сек | 505 | 3870 |
| Максимальная ошибка значения | $4,107 \cdot 10^{-4}$ | 0.0103 |
| Значение коэффициента Z | 10^{-3} | $3,98 \cdot 10^{-3}$ |
| Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $1,6 \cdot 10^{-6}$ |
| Литературные данные коэффициента диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$ | $2,5 \cdot 10^{-5}$ [4] | $1,8 \cdot 10^{-7}$ [4] |

Заключение. В данной работе была проверена методика расчета коэффициента диффузии водорода в металлических фольгах при высоких температурах с использованием в качестве регистратора водорода масс – спектрометр. Для негидридообразующих материалов результаты, полученные с помощью данной методики, могут коррелироваться с теоретическими данными. Совпадение коэффициентов диффузии в α – цирконии говорит о работоспособности данной методики. Различие в коэффициентах для δ – гидрида обусловлено тем, что теоретические данные получены для предварительно гидрированного циркония, а в эксперименте же используется материал, подвергнутый непрерывным фазовым превращениям.

В случае же гидридообразующих материалов, в некоторых случаях, можно наблюдать фазовые превращения, а именно время существования некоторых фаз при одностороннем наводораживании. Полученные данные хорошо коррелируются с теоретическими, что говорит о работоспособности данной методики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайкин А. Н. Проведение исследований проницаемости водорода через циркониевые сплавы в различных состояниях [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/39755> (дата обращения: 12.12.2018)
2. Барашева Т. В. и др. Диффузия водорода в титановых и циркониевых сплавах //Металловедение и термическая обработка металлов. – 1978. – №. 4. – С. 75-78.
3. Syrtanov M. S. et al. Application of synchrotron radiation for In Situ XRD investigation of zirconium hydrides formation at gas-phase hydrogenation //Physics Procedia. – 2016. – Т. 84. – С. 342-348
4. Черняева Т. П., Остапов А. В. Водород в цирконии часть 2. Состояние и динамика водорода в цирконии //Вопросы атомной науки и техники. – 2014. – № 2. – С. 3-16.