

ГРАФЕН ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ВОДОРОДОСТОЙКОСТИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА E110

Д.В. СОРОКИН^{1,2}, Д.В. СМОВЖ^{1,2}, В.Н. КУДИЯРОВ³¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН²Новосибирский государственный университет³Томский политехнический университетE-mail: d.sorokin@g.nsu.ru

В последние годы наблюдается рост использования альтернативных видов топлива с целью снижения углеродного следа. Например, использование водорода может способствовать декарбонизации промышленных секторов с высоким уровнем выброса углерода. Однако, для реализации водородного топлива необходимо решить ряд проблем, одной из которых является водородное охрупчивание металлов. Это приводит к снижению вязкости разрушения, усталостной прочности и уменьшению пластичности металлического материала и последующему его разрушению, что наряду с высокой вероятностью воспламенения водорода при смешивании с небольшим количеством воздуха, накладывает ограничения на создание водородной энергетической инфраструктуры [1]. Данная работа посвящена изучению барьерных свойств графенового покрытия от проникновения водорода в циркониевый сплав E110.

Синтез графена в работе проводился методом химического осаждения из газовой фазы на медной подложке-катализаторе. Экспериментальная установка для синтеза детально описана в работе [2]. В качестве подложки для синтеза графена использовалась медная фольга M00b толщиной 50 мкм (Cu-OFE, чистота 99,996 %). Фольга очищалась в ультразвуковой ванне по следующей методике: промывка в ацетоне в течение 30 мин; промывание в дистиллированной воде в течение 15 мин; промывка в изопропиловом спирте в течение 30 мин; Промывка в дистиллированной воде в течение 15 мин. После очистки поверхности медную фольгу сушили в потоке Ar. После отчистки медь помещалась в газовую камеру. Затем, в течение 30 минут, чтобы удалить поверхностный оксидный слой и уменьшить шероховатость меди, в камере проходил отжиг в водороде (100 ст. см³/мин) при 1070 °С. Синтез проводился в смеси Ar (90 ст. см³) + H₂ (20 ст. см³) + CH₄ (0,2 ст. см³), время синтеза составляло 10 минут, температура – 1070 °С. После синтеза образец охлаждали со скоростью 50 °С/мин.

Далее, графеновые покрытия наносились на пластины из циркониевого сплава E110 размерами 10×10×0,5 мм³. Для переноса графена медь, на которой происходил синтез, стравливалась в растворе персульфата аммония (NH₄)₂S₂O₈ с концентрацией 0,044 г/моль в течении 24 часов. После этого графеновую пленку промывали водой, последовательно несколько раз откачивая и наполняя раствор дистиллированной водой. Заключительный этап переноса графена на подложку состоял в нанесении плавающего на поверхности воды графена на циркониевую пластину с последующей сушкой образца в протоке аргона. Общая схема переноса графена на цирконий представлена на рисунке 1.

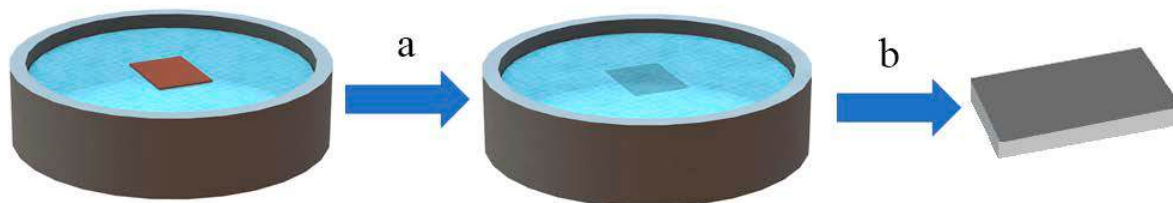


Рисунок 1. Схема переноса графена:

- a – травление медной подложки и промывка графеновой пленки дистиллированной водой;
b – нанесение графена на верхнюю поверхность циркониевой пластины

Водородостойкость изготовленных образцов исследовали с помощью автоматизированной машины GRAM50 (ТПУ, Томск, Россия). Образцы помещали в вакуумную камеру, которая нагнеталась до остаточного давления $5 \cdot 10^{-4}$ Па для исключения загазованности. Затем камеру

нагревали до температуры 350, 450, 550 °C и в нагретую камеру подавался водород. Давление водорода поддерживалось на уровне 2 атм. Концентрация абсорбционного водорода рассчитывалась автоматически с помощью волюметрического метода, реализованного в программном обеспечении GRAM. Абсолютную концентрацию водорода в образцах дополнительно измеряли путем плавления образцов в атмосфере инертного газа с использованием RHEN602 анализатора водорода LECO.

На рисунке 2 показаны кривые поглощения водорода и графики Аррениуса для циркониевого сплава E110 до (красная линия) и после (чёрная линия) нанесения графеновых пленок. Энергии активации процесса поглощения водорода были рассчитаны по графикам Аррениуса и представлены на рисунке 2d. Кривые поглощения водорода для образцов без покрытия и с графеновым покрытием демонстрируют различное поведение в зависимости от процесса гидрирования и температуры. Обнаружено, что поглощение водорода ниже в случае образцов из сплава E110, покрытых графеном, по сравнению с образцами без покрытия, что указывает на барьерные свойства покрытия против проникновения водорода. При температуре 350 °C кривая для сплава без покрытия имеет почти линейную зависимость, в то время как поглощение водорода сплавом с графеновым покрытием незначительно. При более высоких температурах (450 и 550 °C) сплав без покрытия быстро поглощает водород и достигает насыщения при концентрации около 2 мас. %.

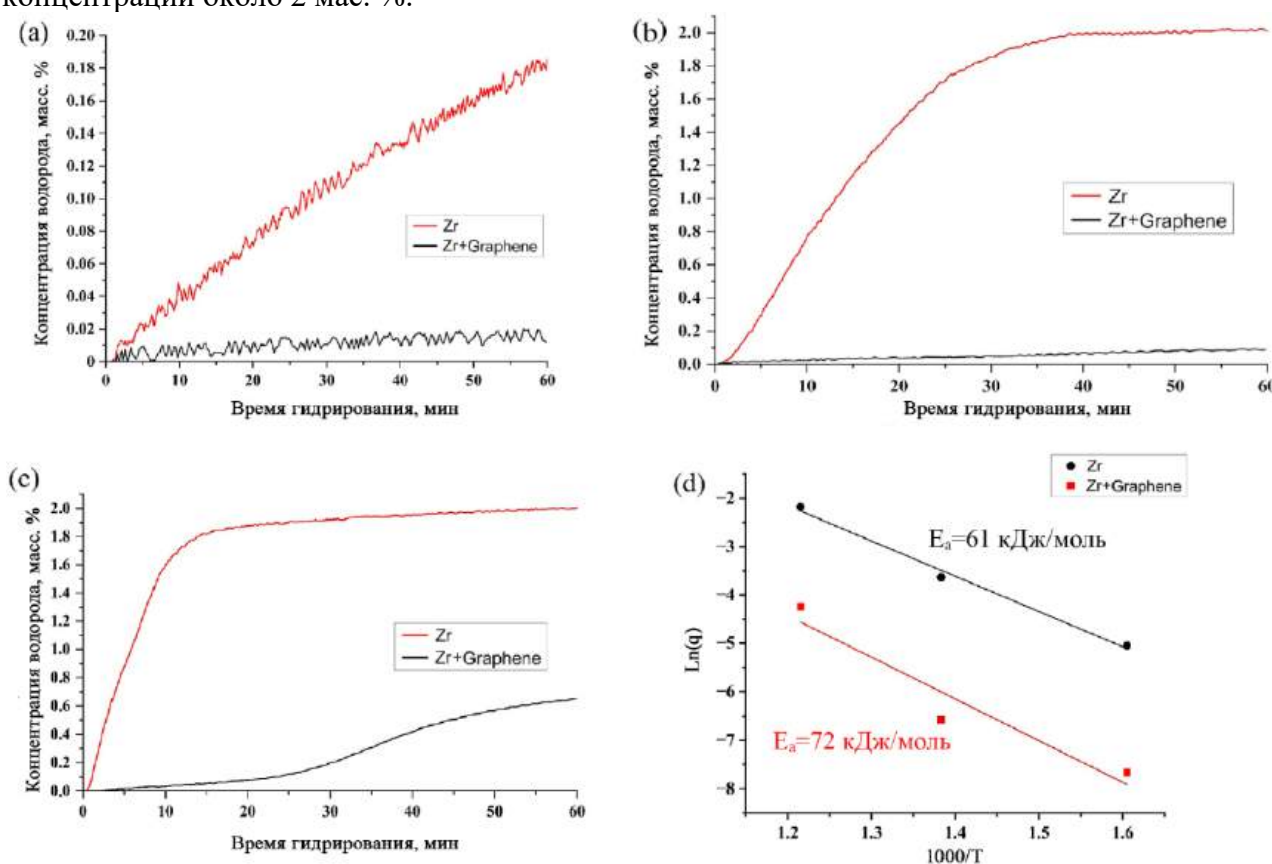


Рисунок 2. Кривые поглощения водорода для образцов из циркониевого сплава E110 при температурах: (a) 350 °C; (b) 450 °C; (c) 550 °C (красная линия - без покрытия, чёрная линия – с графеновым покрытием); (d) рассчитанные энергии активации поглощения водорода

Также следует отметить, что на кривых поглощения есть определенный излом, вероятно, связанный с уменьшением поглощения водорода при росте гидридного слоя, так как наличие поверхностных дефектов в поликристаллической графеновой пленке создает пути для диффузии водорода в циркониевый сплав. Согласно фазовой диаграмме Zr–H, на начальном этапе

водород диффундирует через фазу α -Zr. При достижении предела растворимости в α фазе образуются гидридная фаза δ -ZrH (при 350 и 450 °C) и фаза β -Zr (при 550 °C). Следует отметить, что водород обладает высокой диффузионной подвижностью и пределом растворимости в фазе β -Zr [3, 4]. Образование гидридной фазы при 550 °C происходит при достижении концентрации около 0,7 мас. %. Хорошо известно, что диффузия водорода через фазу δ -ZrH происходит гораздо медленнее, чем в фазе β -Zr [5]. Таким образом, образование и рост гидридного слоя может замедлять поглощение водорода при 350 °C, в то время как изменение поглощения водорода при 0,7–0,8 мас. % (550 °C) обусловлено $\beta \rightarrow \delta$ фазовым переходом. Для сравнительного анализа энергии активации поглощения водорода были построены графики Аррениуса (рисунок 2d). Рассчитанные значения также подтвердили защитные свойства графенового покрытия: энергия активации поглощения водорода выше для образцов с графеновым покрытием (72 кДж/моль) по сравнению с образцами без покрытия (61 кДж/моль). Полученные результаты указывает на то, что графеновые пленки обладают более низкой водородопроницаемостью и, следовательно, значительно снижает проникновение водорода в циркониевый сплав E110.

Таким образом, поглощение водорода циркониевым сплавом 110 может быть значительно снижено путем нанесения графенового покрытия. Для сплошного графенового слоя, полученного методом химического осаждения из газовой фазы, скорость поглощения водорода была снижена в 14, 16 и 8 раз при температуре 350, 450, 550 °C соответственно. В отличие от керамических покрытий, графеновое покрытие более устойчиво при высоких температурах [6]. Например, покрытия из оксида алюминия теряют стабильность при температуре 350 °C и становятся менее термостойкими, а также такие пленки необходимо наносить более толстыми слоями, что влияет на физические свойства подложки [7]. В результате, использование графеновых покрытий способно стать одним из способов решения проблемы водородного охрупчивания металлов.

Список литературы

1. Chen Y.S. et al. Hydrogen trapping and embrittlement in metals—A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024.
2. Andryushchenko V. et al. Graphene-polymer composite conductivity in air and water // *Applied Surface Science*. – 2021. – Т. 567. – С. 150843.
3. Barrow A.T.W., Korinek A., Daymond M.R. Evaluating zirconium–zirconium hydride interfacial strains by nano-beam electron diffraction // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – Т. 432. – №. 1-3. – С. 366-370.
4. Khatamian D., Ling V.C. Hydrogen solubility limits in α - and β -zirconium // *Journal of alloys and compounds*. – 1997. – Т. 253. – С. 162-166.
5. Motta A.T., Chen L.Q. Hydride formation in zirconium alloys // *Jom*. – 2012. – Т. 64. – С. 1403-1408.
6. Baney R.H., Tulenko J.S., Butt D. An Innovative Ceramic Corrosion Protection System for Zircaloy Cladding // University of Florida (US): Gainesville, FL, USA. – 2003.
7. Xue J. et al. In-depth understanding in the effect of hydrogen on microstructural evolution, mechanical properties and fracture micro-mechanisms of advanced high-strength steels welded joints // *Corrosion Science*. – 2024. – Т. 233. – С. 112112.