

**МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ СОРБЦИИ ВОДОРОДА ЦИРКОНИЕВЫМИ
СПЛАВАМИ С РАЗЛИЧНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ПОВЕРХНОСТИ**

М.Н. Бабихина

Научный руководитель: ассистент кафедры общей физики В.Н. Кудияров

Томский политехнический университет,

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

E-mail: m.babihina@mail.ru

**THE DEVELOPMENT OF METHOD FOR ACTIVATION ENERGY CALCULATION OF
HYDROGEN SORPTION IN TITANIUM AND ZIRCONIUM ALLOYS WITH DIFFERENT
SURFACE STATES**

M.N. Babihina

Scientific supervisor: assistant of General Physics department V.N. Kudiiarov

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

E-mail: m.babihina@mail.ru

Abstract. Undertake a study the ability to develop method for activation energy calculation of hydrogen sorption has been developed for titanium and zirconium alloys with different surface states. The results of activation energy calculation of hydrogen sorption showed surface irradiation of zirconium alloy by pulsed electron beam results in hydrogen sorption decreasing and hydrogen sorption activation energy increasing in 1.09 times and the deposition of nickel coating results in hydrogen sorption increasing and hydrogen sorption activation energy decreasing in 1.15 and 1.07 times for zirconium alloy and titanium alloy respectively.

Цирконий и сплавы на его основе нашли широкое применение в атомной и ядерной энергетике [1]. В процессе эксплуатации изделия из данных сплавов подвергаются коррозии и наводороживанию, с последующим водородным охрупчиванием. Важным фактором при взаимодействии водорода с металлами является поверхность. Так, например, для предотвращения проникновения водорода возможна модификация поверхности [2], либо нанесение защитных покрытий [3]. С другой стороны возможно увеличение скорости сорбции водорода, нанесением на поверхность металла тонких слоев никеля и палладия, так как никель имеет высокую физическую и химическую адсорбционную активность по отношению к водороду, и обладает высокой степенью проницаемости для водорода. [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. Таким образом, появляется задача об установлении влияния метода предварительной обработки поверхности материала и параметров наводороживания на особенности взаимодействия водорода со сплавами. Определение энергии активации сорбции водорода до и после нанесения покрытия или модификации поверхности позволит не только сравнить разные способы модификации, но и также даст дополнительную информацию, которая может быть применена при моделировании процессов сорбции водорода. Целью данной работы является отработка методики

расчета энергии активации сорбции водорода в циркониевых сплавах с различными состояниями поверхности.

Материалы и методика исследований. Для исследования использовались прямоугольные образцы циркониевого сплава Э110 размерами 20x20x0,7 мм. Образцы подверглись шлифованию наждачными бумагами с маркировками по ISO-6344 600, 1500, 2000 и 2500 для удаления окисной пленки и подготовки поверхности для дальнейшего эксперимента. Затем часть образцов подверглась ионной очистке с последующим нанесением слоя никеля на вакуумной установке «Радуга-спектр», другая часть образцов облучалась импульсным электронным пучком (ИЭП) на установке «СОЛО» в ИСЭ СО РАН. После чего образцы подвергались наводороживанию на установке Gas Reaction Controller LPB. После проведения насыщения образцов из газовой среды с помощью полученных экспериментальных данных можно построить кривые сорбции водорода насыщаемого материала. Из данных кривых рассчитывается скорость сорбции на начальной стадии поглощения, с помощью проведения усредненной прямой к начальному линейному участку прямой. Далее строится зависимость натурального логарифма скорости сорбции водорода от температуры в градусах Кельвина в степени минус один. К полученным точкам проводится аппроксимирующая прямая, по которой определяется тангенс угла наклона прямой. Полученное значение тангенса умножается на универсальную газовую постоянную и полученное произведение будет являться энергией активации сорбции водорода [5].

Результаты исследований. На рисунке 1 представлены кривые сорбции водорода образцами сплава Э110 (а), с нанесенным слоем никеля (б) и после облучения импульсным электронным пучком (в) при температурах 350 °С, 450 °С и 550 °С и постоянном давлении 2 атм.

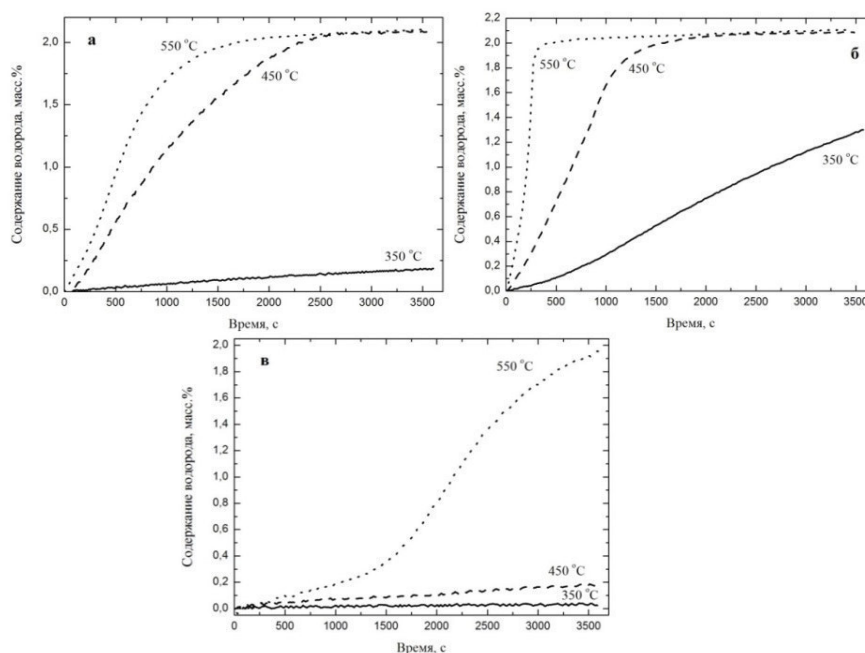


Рис 1. Кривые сорбции водорода а) Zr Э110 и б) Э110 + Ni в) Э110+ ИЭП при давлении 2 атм. и различных температурах 350 °С, 450 °С и 550 °С

Установлено, что модифицирование поверхности существенным образом снижает скорость сорбции водорода в отличие от исходного циркония (рисунок 1). С другой стороны нанесение слоя никеля толщиной порядка микрометра ускоряет процесс сорбции. Результаты расчета скорости сорбции водорода и энергии активации адсорбции водорода представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерения скорости сорбции водорода при различных температурах

№	T, °C	Скорость сорбции Э110, ·10 ⁻³ масс.%/с	Скорость сорбции Э110+Ni, ·10 ⁻³ масс.%/с	Скорость сорбции Э110+ИЭП, ·10 ⁻³ масс.%/с
1	350	0,05	0,4	0,0074
2	450	0,94	1,69	0,046
3	550	1,83	6,73	0,23
Энергия активации сорбции водорода, кДж/моль				
		69	60	75

Таким образом, нанесение никелевого покрытия на циркониевый сплав приводит к уменьшению энергии активации адсорбции водорода в 1,15 раз, по сравнению с исходными образцами. Модифицирование же поверхности циркониевого сплава импульсным электронным пучком ведет к увеличению энергии активации адсорбции водорода в 1,09 раз, по сравнению с исходными образцами.

Заключение. В настоящей работе проведено исследование сорбции водорода сплавом Э110 с различным состоянием поверхности. На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Модифицирование поверхности импульсным электронным пучком приводит к значительному снижению сорбции водорода исследуемым материалом;
2. Нанесение покрытия никеля (толщиной ~ 1 мкм) способствует увеличению скорости проникновения водорода в образец.

От величины скорости сорбции зависит энергия активации сорбции водорода в циркониевых сплавах. При модифицировании поверхности ИЭП скорость сорбции значительно уменьшается по сравнению с Э110, в связи с этим происходит увеличение энергии активации сорбции водорода, которой ему необходимо затратить для проникновения в глубь материала, что в свою очередь кардинально отличается от Э110+Ni.

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. Бойко В. И., Валяев А. Н., Погребняк А. Д. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц //Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169. – №. 11. – С. 1243-1271.
3. Козлов В.А., Месник М.О. Основы коррозии и защиты металлов. – 2011.
4. 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.
5. Глазунов Г. П. и др. Кинетика поглощения водорода в твэльных оболочках из сплава Zr-1% Nb //Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – №. 2. – С. 90-94.