



ИССЛЕДОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ОБЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦАХ БЕРИЛЛИЯ И ГРАФИТА

А.Х. Клепиков, И.Л. Тажибаева,
О.Г. Романенко, В.П. Шестаков,
Е.В. Чихрай
НИИЭТФ КазГУ
Республика Казахстан
г. Алматы

Е.А. Кенжин, А.В. Басов,
Д.И. Зеленский, В.Н. Зверев,
Ю.Б. Чертков
ИАЭ НЯЦ РК
Республика Казахстан
г. Семипалатинск-21

Хорошо известно, что графит и бериллий широко используются в ядерных реакторах и термоядерных установках. Низкий атомный номер, хорошие теплофизические свойства, стойкость к термоудару и низкая наведенная активность являются основными достоинствами этих материалов и определяют их преимущества перед другими кандидатными материалами, работающими в контакте с высокотемпературной плазмой. Однако, существует проблема взаимодействия этих материалов с изотопами водорода при повышенных температурах. Эта проблема связана с безопасностью ЯЭУ и носит как технологический, так и экологический характер. Например, в ТЯР накопление водорода и его изотопов в первой стенке, диверторе и лимитере приводит к утечке водородной плазмы и выбросу трития в атмосферу при разгерметизации реактора. Подобная задача существует и при моделировании аварийных ситуаций взаимодействия материалов активной зоны ТВЭЛов и ТВС различных типов ядерных реакторов с водой.

В связи с этим, целью данной работы является изучение массопереноса водорода, сорбционных характеристик и выделения водорода из графита и бериллия, как конструкционных материалов ТЯР.

1. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ.

1.1. Исследуемые материалы.

1.1.1. Графит РГ-Т

Благодаря сравнительно удачному сочетанию ряда физико-механических свойств графит является одним из наиболее перспективных кандидатным материалом для ТЯР и, в частности для ИТЭР. Исследовался графит марки РГ-Т (RG - Ti(7 %) - 91), который вводится в шихту в виде порошка со средним диаметром частицы ≥ 100 мкм. Шихта формируется и подвергается горячему прессованию до 45% при температуре до 2273К, в результате чего получают образцы

цилиндрической формы. Пористость таких заготовок не превышает $\approx 1\%$

Титан присутствует в микроструктуре матрицы композита в виде включений ГЦК-карбида титана TiC со средними размерами (1-2) мкм.

Графит РГ-Т является анизотропным материалом, что связано с наличием аксиальной текстуры матрицы, формирующейся в процессе синтеза материала на стадии одноосного горячего прессования шихты. Направление прессовки задает направление оси аксиальной текстуры. Карбидные выделения TiC способствуют улучшению как прочности в направлении оси текстуры, так и теплопроводности. Образцы были выполнены в виде стержней квадратного сечения 3x3 мм, длиной 54мм. Исследование проводили на облученных и контрольных образцах графита.

1.1.2. Бериллий ТВ-56.

Процесс изготовления заготовок выдавленного бериллия довольно сложен и включает в себя несколько последовательных стадий.

Первоначально получают мелкодисперсный порошок бериллия из бериллиевой стружки на дисковых истирателях, размер частиц порошка не превышает 56 мкм. Затем порошок засыпается в эластичную полиуретановую оболочку и прессуется на гидростате при 2000 атм. Получившаяся в результате этого пористая заготовка устанавливается в графитовую прессформу и прессуется в вакуумной печи горячего прессования при 1100...1200С и давлении 30...100 атм. Горячепрессованная заготовка помещается в цилиндр из нержавеющей стали и выдавливается на гидравлическом прессе при температуре 1000...1100С в пруток диаметром 15...180мм. Получившийся в результате такого технологического процесса бериллий имеет в своем составе не менее 98% Be, 1-1,5% кислорода и около 1% других примесей.

Использованные в данной работе образцы бериллия имели вид цилиндров длиной 55 и диаметром 3мм. Образцы были вырезаны из берил-

для марки ТВ-56 со средними размерами зерна $27 \times 12,8$ мкм и плотностью $1,854$ г/см³.

1.2. Подготовка образцов.

Изготовленные образцы размещались в сборках, выполненных из стальной фольги (ст.08Х18Н10Т), по 6 штук в каждой сборке и промывались 3 мин в ультразвуковой мойке в этиловом спирте. После этого образцы оставались при комнатной температуре в течение нескольких суток, а затем помещались в контейнеры для последующего облучения.

Контейнеры для облучения были выполнены из нержавеющей стали 08Х18Н10Т и представляли собой цилиндры с одинаковым внутренним диаметром и различной толщиной стенок, с целью получения требуемых температур за счет нейтронного разогрева.

После размещения образцов контейнеры собирались в сборку, проверенную опрессовкой гелием до давления 10 атм., а затем проверенную на герметичность гелиевым течеискателем.

Готовая сборка с образцами размещалась в канале реактора, откачивалась до давления $P=10^{-1}$ Па, заполнялась, соответственно, водородом и азотом при давлении $5 \cdot 10^5$ Па, после чего избыточный газ стравливался до давления $1 \cdot 10^5$ Па и сборка была готова к облучению.

Облучение проводили в реакторе ИВГ-1М ИАЭ НЯЦ РК в течение 6 часов при общем флюэнсе $3 \cdot 10^{18}$ н/см², при средних температурах 920К и 1150К в атмосфере водорода ($P=10^5$ Па), и, при тех же температурах, в атмосфере азота ($P=10^5$ Па).

Проведенные теплофизические расчеты температуры образцов соответствовали температурам, контролируемым во время облучения. После облучения сборка с образцами помещалась в специальный бокс и выдерживалась два месяца.

В качестве контрольных использовались образцы графита и бериллия той же формы и того же процентного состава, что и облученные. Контрольные образцы, после промывки в этиловом спирте в ультразвуковой мойке, насыщались в техническом водороде при температурах 1150К и 920К, что соответствовало режимам термообработки облученных образцов.

1.3. Экспериментальная установка.

Установка (рис.1.), используемая для проведения экспериментов по газовой выделению, представляет собой высоковакуумный откачной пост, собранный на основе двух магниторазрядных насосов "НМД-0,4" (чистой), и "НМД-0,25" (черновой), соединенный с водоохлаждаемой камерой, в которой располагается исследуемый образец. Образец в камере располагается на водоохлаждаемых тоководах, где прижимается гайкой между молибденовыми шайбами. Нагрев образца производился прямым пропусканием тока. Контроль и поддержание температуры

осуществлялось с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3, соединенного с понижающим трансформатором. Измерение количества выделяющегося водорода производилось измерителем парциальных давлений ИПДО-1 с датчиком РМО-13, который предназначен для определения содержания компонентов остаточных газов в высоковакуумных системах.

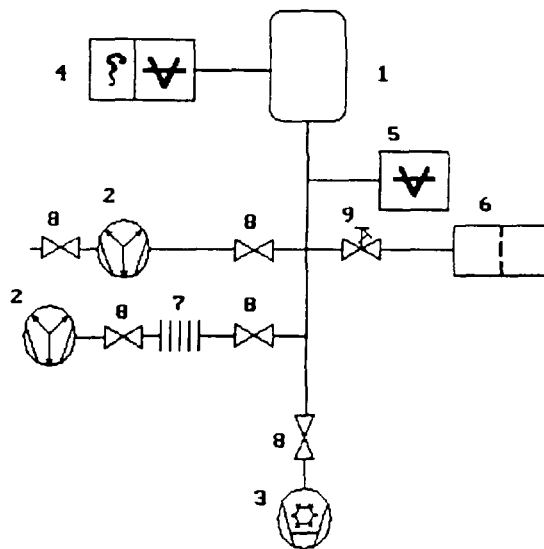


Рис.1. Экспериментальная установка для исследования газовой выделения в режиме линейного нагрева: 1-вакуумная камера, 2-магниторазрядные насосы, 3-адсорбционный насос, 4-система регистрации, 5-датчик давления, 6-диффузионный фильтр, 7-металлорукав, 8-вакуумные вентили, 9-механический натекатель.

1.4. Методика проведения исследований.

Для изучения газовой выделения исследуемых образцов использовался метод термодесорбционной спектроскопии в режиме линейного нагрева.

Измерение спектра газовой выделения из образцов графита производилось специально разработанными программно-управляемым генератором частоты (ПУГ-1) по восьми основным газам.

После установления рабочего вакуума ($P=10^{-7}$ Па), проводилась настройка омега-тронного масс-спектрометра и запуск управляющей программы "NGR" по измерению газовой выделения, работающей с измерительно-вычислительным комплексом "МЕРА-660-САМАС".

Программа "NGR" осуществляет следующие операции:

- контроль и поддержание температуры в режиме линейного нагрева с точностью до 1,5 градусов в интервале температур от 15 до 1700С для градуировки термодпары ВР и в интервале температур 15...1200С для градуировки ХА;
- изменение скорости нагрева от 5 до 40С в минуту;
- измерение значений ионного тока требуемого газа;

- вывод текущих значений температуры и нонного тока на дисплей и на печатающее устройство (принтер);
- прерывание работы программы в требуемой точке с записью на магнитный диск файла данных.

После окончания работы программа "NGR", записанный файл данных переписывался на IBM PC-286 для последующих хранения и обработки.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Графит.

Спектры газовой выделенности водорода из образцов графита, облученного в атмосфере водорода при 920К приведены на рис. 2. На рис. 3. приведены спектры образцов, облученных и насыщенных в атмосфере водорода при 1150К. В Таблице 1 приведены концентрации водорода в образцах графита, насыщенных при различных условиях, рассчитанные по кривым газовой выделенности.

Таблица 1.

| Образец | Удержание водорода, атрт | |
|---------|--------------------------|-------|
| | 920К | 1150К |
| A | 70±3 | 94±3 |
| B | 40±3 | 43±3 |
| C | 35±3 | 33±3 |

где:

A-образцы, облученные в атмосфере технического водорода;

B-необлученные образцы, насыщенные в водороде при тех же температурах, что и облученные;

C-образцы, облученные в атмосфере азота.

Из приведенных спектров видно, что удержание водорода возрастает с ростом температуры насыщения. В случае необлученных образцов эта разница незначительна, но, в то же время, содержание водорода в образцах, облученных в атмосфере водорода при температуре 1150К было на 30% больше, чем для образцов, насыщенных под облучением при 920К. Наиболее же значительная разница в водородосодержании наблюдалась для образцов, облученных в атмосфере водорода по сравнению с образцами, насыщенными при тех же самых температурных условиях, но без облучения. Эта разница составляла 2,2 раза для образцов, насыщенных при температуре 1150К и 1,7 раза при температуре 920К.

В полученных термодесорбционных спектрах образцов графита, насыщенных водородом при различных условиях, можно видеть три пика при температурах около 770К, 1100К и 1300К. Первый пик можно объяснить диффузией из пор графита. Процесс дегазации водорода для этого случая может быть описан кинетикой химичес-

кой реакции первого порядка. Второй пик может быть вызван диффузией из зерен графита и внутренней поверхности пор. И третий пик можно объяснить высвобождением водорода из естественных ловушек и ловушек, наведенных в результате облучения.

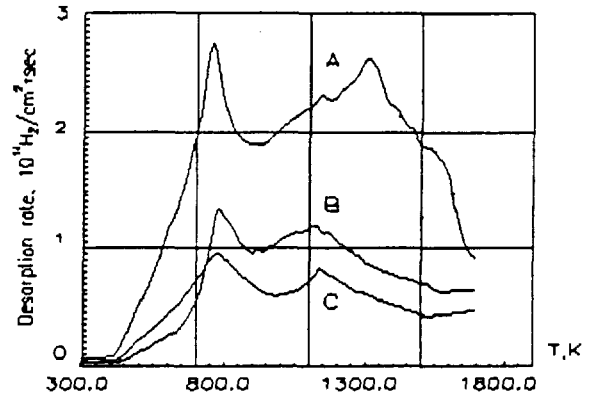


Рис.2. ТДС спектры образцов графита, подвергнутых воздействию водорода и азота при 1150К.

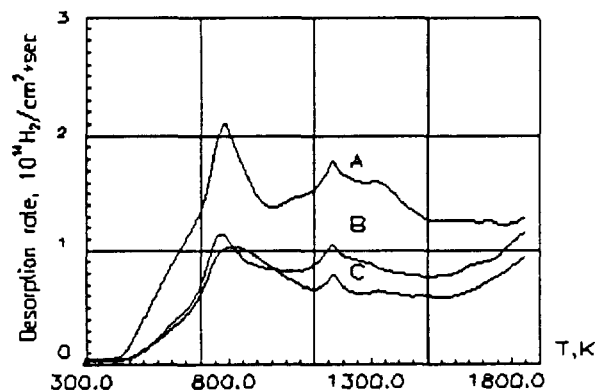


Рис.3. ТДС спектры образцов графита, подвергнутых воздействию водорода и азота при 920К.

Обработка второго и третьего пиков с помощью метода функционального масштаба, предложенного в работе /1/ позволила приблизительно оценить значения эффективных коэффициентов диффузии:

$$D_{II} = 2,03 \cdot 10^{-2} \text{ c.m}^2 / \text{c} \exp \left[- \frac{77,8 \text{ кК / моль}}{RT} \right] \quad (2 \text{ пик})$$

$$D_{III} = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ c.m}^2 / \text{c} \exp \left[- \frac{164,7 \text{ кК / моль}}{RT} \right] \quad (3 \text{ пик})$$

Значения эффективных энергий активации диффузии (по пикам 2 и 3) определялись по методике линеаризации /2/

$$E = R \cdot \text{tg} \alpha \quad (1)$$

где α - угол наклона прямой в линеаризованном масштабе. Значение предэкспоненциального множителя определяли из формулы:

$$\frac{D_0}{r^2} = \frac{\beta}{\pi^2} \cdot \frac{E_D}{RT_m^2} \exp \frac{E}{RT_m} \quad (2)$$

β - скорость нагрева образца

T_m - температура пика

E_D - энергия активации диффузии

r - радиус зерна (≈ 10 мкм), для случая третьего пика и $r = 0,5$ толщины образца для случая второго пика.

2.2. Бериллий.

Спектры дегазации водорода для бериллия, подвергнутого воздействию водорода при различных условиях приведены на рис. 4-7. Из представленных на рис. 4. термодесорбционных спектров бериллия, облученного в водороде и азоте при температуре 920K видно, что нет существенной разницы в газовыделении данных образцов в зависимости от среды насыщения. На спектрах заметны слабовыраженные пики газовой выделения при температурах около 473, 673K и 873K и хорошо выраженный пик при температуре около 1073K.

Термодесорбционные спектры, полученные для образцов бериллия, подвергнутого различным видам воздействий при температуре 1150K, сильно отличаются от низкотемпературных (920K). На спектрах газовой выделения образцов, облученных в азоте, пики при 473K и 673K выражены более явно (рис.5.), а для образцов, облученных в водороде при этой же температуре, низкотемпературный пик в районе 473K раздваивается (рис.6.). Механическая шлифовка образцов перед снятием термодесорбционных спектров также несколько изменяет вид кривых. Эта процедура отражается только на низкотемпературном пике. Исчезает раздвоение пика для образцов, облученных в атмосфере водороде, а для образцов, облученных в атмосфере азота этот пик слегка сглаживается. На поведение остальных пиков процедура шлифовки оказывает мало заметное воздействие.



Рис. 4. Спектры газовой выделения водорода из бериллия, облученного в водороде (сплошная линия) и азоте (пунктирная линия) при $T=920$ K.

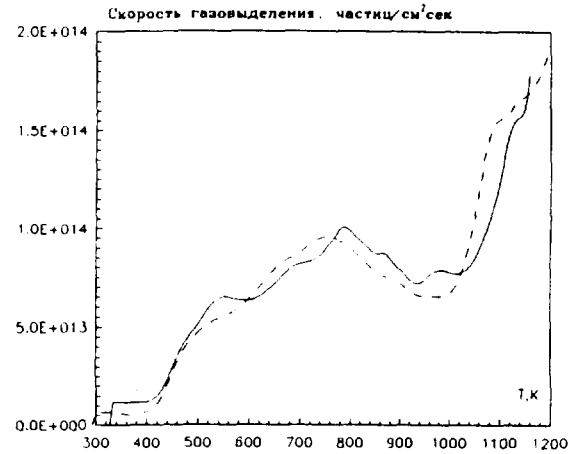


Рис. 5. Спектры газовой выделения водорода из бериллия, облученного в азоте. (Сплошная линия - образец без предварительной обработки, пунктирная - образец со шлифованной поверхностью при $T=1150$ K.

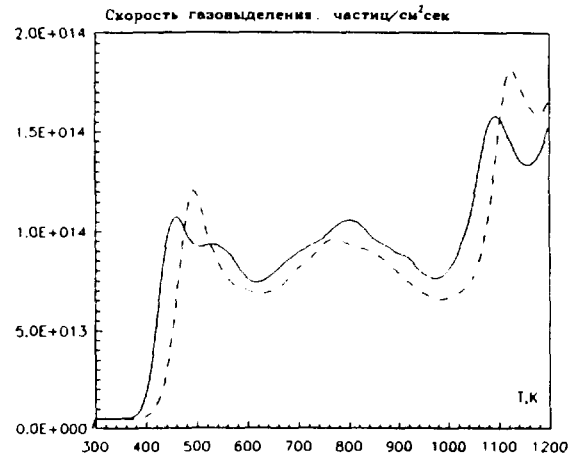


Рис. 6. Спектры газовой выделения водорода из бериллия, облученного в водороде при 1150K. (Сплошная линия - образец без предварительной обработки, пунктирная - образец со шлифованной поверхностью.

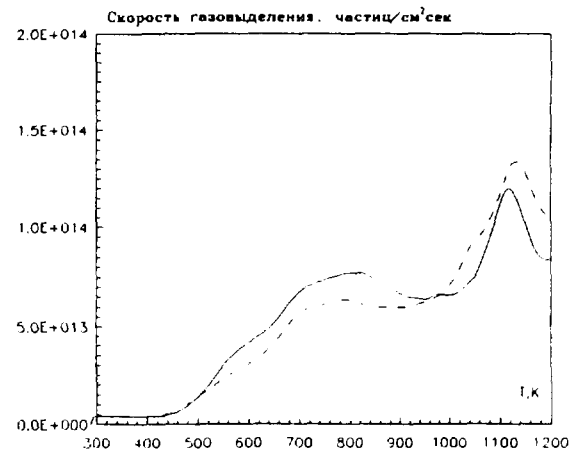


Рис. 7. Спектры газовой выделения водорода из бериллия, дегазированного без предварительной обработки (сплошная линия) и насыщенного в водороде при 1150K (пунктирная линия) без облучения.

Спектры газовой выделения контрольных образцов, представленные на рис 7, получены для образцов, насыщенных водородом без облучения и образцов, не насыщенных предварительно.

Рассчитанные из данных термодесорбционных спектров концентрации водорода в бериллии приведены в Таблице 2. для температуры 1150К, при которой удалось заметить влияние облучения на образцы бериллия.

Таблица 2.

| Образец | Удержание водорода, атрт |
|---------|--------------------------|
| A | 32,1±1,5 |
| B | 20,2±1,5 |
| C | 19,6±1,5 |
| D | 19,3±1,5 |

где:

A- образцы, облученные в атмосфере водорода при 1150К;

B- образцы, насыщенные в водороде при той же самой температуре без облучения;

C- образцы, дегазированные без всякой предварительной обработки;

D- образцы, облученные в азоте.

Анализируя эти данные, легко видеть, что удержание водорода в образцах бериллия, насыщенных под облучением, в 1,5 раза выше, чем содержание водорода в образцах, насыщенных без облучения. Интересным фактом является и то, что газовыделение образцов, подвергнутых воздействию водорода при 1150К без облучения, почти не отличается от газовыделения образцов, газовыделение которых исследовалось без всякой предварительной обработки. Впрочем, малая растворимость является одной из особенностей бериллия, как материала. Полученные данные говорят о том, что не происходит сколько-нибудь существенного насыщения образцов бериллия без облучения. Еще одной интересной особенностью является тот факт, что рост суммарного газовыделения происходит за счет низкотемпературных пиков. Сложность трактовки результатов по взаимодействию водорода с

бериллием заключается в присутствии на его поверхности оксида с плохо исследованными диффузионными характеристиками. Для получения численных данных по константам взаимодействия водорода с бериллием необходимо рассмотрение сложной слоистой системы с окисной пленкой переменной толщины.

ВЫВОДЫ

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что реакторное излучение оказывает существенное влияние на параметры массопереноса и накопления водорода в графите РГ-Т и бериллии ТВ-56. Показано, что газовыделение из образцов, насыщенных водородом в процессе реакторного облучения существенно отличается от газовыделения контрольных образцов. Так, например, выделение водорода из облученных в водороде при 1150К образцов графита в 2,2 раза, а из бериллия в 1,5 раза больше, чем из контрольных образцов. В спектрах газовыделения облученных и необлученных образцов графита присутствуют три пика при температурах около 770К, 1100К и 1300К. Спектры газовыделения облученных и необлученных образцов бериллия отличаются друг от друга появлением на ТДС спектрах облученных образцов еще двух пиков при температурах около 440К и 540К, в дополнение к имеющимся на всех спектрах пикам при температурах около 670К, 800К и 1100К. Результаты данной работы могут быть использованы при прогнозировании поведения конструкционных материалов, работающих в условиях одновременного воздействия водорода и реакторного облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бекман И.Н., Экспериментальные методы изучения диффузии радиоактивных газов в твердых телах. Десорбционный метод. Радиохимия. № 3, 1987 г.
2. Швыряев А.А., Бекман И.Н., Метод линеризации, Радиохимия. 1988г.