

УДК 537.533.9

ОСОБЕННОСТИ ЗАХВАТА ВОДОРОДА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ ЭЛЕКТРОНАМИ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

© 2024 г. А. Е. Евсин^а, *, И. Д. Жданов^а, И. Е. Кондратьев^а, Н. О. Саввин^а, Л. Б. Беграмбеков^а

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*E-mail: aeevsin@mephi.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 14.08.2023 г.

В работе исследуются закономерности захвата водорода под действием облучения циркониевых сплавов Э110 и Э635 потоком электронов (400 эВ , 0.8 мА/см^2) в различных газовых средах, содержащих кислород и водород ($\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{H}_2$; $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$). Изучается влияние температуры поверхности на характер наводороживания циркониевых сплавов при электронном облучении. Показано, что ни выдержка, ни облучение электронами в газовой среде, содержащей смесь H_2 и O_2 , при 700 К в течение 20 ч не приводят к изменению уровня водорода в сплаве Э110, в то время как из сплава Э635 водород частично выходит в процессе эксперимента. Количество водорода в циркониевых сплавах после выдержки в газовой среде, содержащей H_2O , в аналогичном температурно-временном режиме также меняется незначительно, однако, если в этих условиях облучать сплавы электронами, то в них становится в $1.5\text{--}2$ раза больше водорода. При повышении температуры образцов до 900 К электронное облучение в присутствии паров воды, наоборот, снижает захват водорода в сплавы Э110 и Э635, по сравнению с выдержкой в той же газовой среде без облучения. Сделан вывод о том, что электронное облучение воздействует на баланс поверхностных реакций образования гидроксильных групп из адсорбированных молекул воды и обратных им реакций образования молекул воды из поверхностных гидроксидов. Направление смещения баланса этих реакций зависит от температуры поверхности.

Ключевые слова: циркониевые сплавы, водород, электронное облучение, наводороживание, термодесорбционная спектроскопия

DOI: 10.56304/S2079562923030132

1. ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации легководных ядерных реакторов оболочки твэлов из циркониевых сплавов подвергаются коррозии и наводороживанию в высокотемпературной среде водного теплоносителя [1, 2]. Водородное охрупчивание циркониевых сплавов, а также рост и растрескивание оксидного слоя на их поверхности, ограничивают ресурс оболочек твэлов и глубину выгорания топлива. Для создания оболочек с увеличенным ресурсом ведутся разработки новых коррозионно-стойких сплавов, а также технологий обработки поверхности оболочек из существующих сплавов [3]. В процессе этих разработок требуется проведение дореакторных коррозионных испытаний. Вывержка в водных автоклавах, используемая в настоящий момент в качестве основного метода дореакторных испытаний, занимает тысячи часов, прежде чем позволяет дать обоснованный прогноз поведения исследуемых сплавов в реак-

торе. Данное обстоятельство существенно тормозит процесс создания новых сплавов. В связи с этим актуальной задачей является поиск способа дореакторных испытаний, который обеспечивал бы более высокую скорость коррозии и наводороживания циркониевых сплавов и позволял бы в более короткий срок получать информацию о перспективности применяемых подходов при разработке новых сплавов или технологий поверхностной обработки.

Известно, что облучение электронами с энергиями до 1 кэВ в кислородсодержащей газовой среде [4] или плазме [5, 6] ускоряет процесс роста оксидного слоя на поверхности облучаемого материала. Ускорение оксидирования достигается за счет того, что под действием электронного облучения на поверхности облучаемого материала накапливается отрицательный заряд, и в растущем оксидном слое создается электрическое поле [4]. Поле воздействует на анионы кислорода в решетке оксида, создавая условия для их дрейфа в глу-

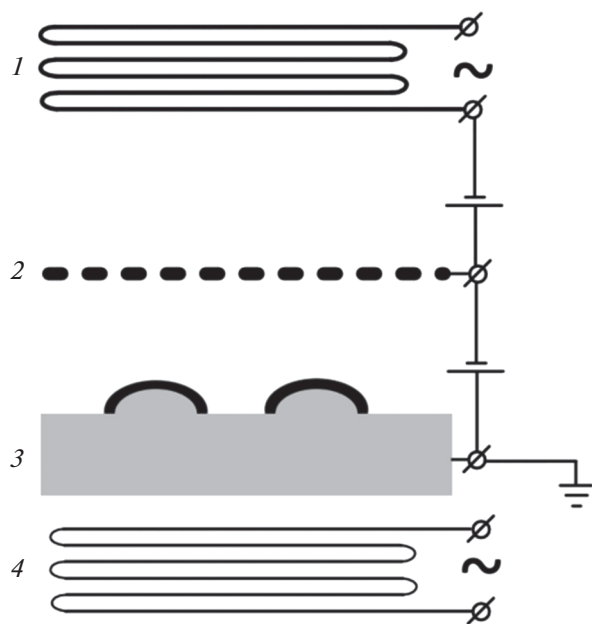


Рис. 1. Схема устройства для облучения образцов циркониевых сплавов электронами.

бину. В результате, транспорт кислорода сквозь растущий оксидный слой под действием электронного облучения представляет собой суперпозицию процессов диффузии кислорода и его дрейфа в электрическом поле, как правило, с превалированием последнего из этих процессов.

Влияние электронного облучения на процесс захвата водорода в материалы исследовалось в ряде экспериментальных работ [7–9], в которых металлы (палладий, титан) облучались пучком электронов в диапазоне энергий 10–100 кэВ. В этих работах было показано, что под воздействием электронного облучения происходит не только захват, но и десорбция части водорода, содержавшегося в облучаемых металлах. Изотопы водорода десорбировались как в составе молекул, так и в виде высокоэнергетических атомов. Авторы работ [7–9] объясняли наблюдаемый эффект возбуждением водородной подсистемы металла глубоко проникающими вглубь него электронами.

Между тем, изучению захвата и десорбции водорода при облучении металлов электронами более низких энергий уделено крайне мало внимания. В связи с этим на данный момент отсутствует понимание того, как происходит наводороживание металла при воздействии на него электронного пучка с параметрами, обеспечивающими ускоренное окисление металла.

Целью данной работы было исследование закономерностей захвата водорода при облучении циркониевых сплавов Э110 и Э635 электронами с энергией 400 эВ в газовых средах, содержащих

кислород и водород в составе различных молекул ($\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{H}_2$; $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследуемые образцы размерами $\approx 7 \times 7 \times 1 \text{ мм}^3$ вырезались из трубок циркониевых сплавов Э110 (1.0 мас. % Nb, 0.045 мас. % O, 0.03 мас. % Hf, 0.01 мас. % Fe, 0.01 мас. % C) и Э635 (1.1 мас. % Sn, 1.0 мас. % Nb, 0.34 мас. % Fe, 0.08 мас. % O, 0.01 мас. % C). Перед экспериментами образцы промывались в ультразвуковой спиртовой ванне.

Облучение образцов электронами производилось с помощью устройства, схема которого приведена на рис. 1. Устройство включало в себя термоэмиссионный катод 1, сетку 2, столик с закрепленными на нем образцами 3 и резистивный нагреватель образцов 4. Термоэмиссионный катод 1 представлял собой плоскую спираль, изготовленную из танталовой проволоки диаметром 0.4 мм. Между катодом 1 и сеткой 2 подавалось ускоряющее напряжение 300 В, а между сеткой 2 и столиком с образцами 3 — ускоряющее напряжение 100 В.

Столик 3 позволяет размещать и равномерно облучать электронами до четырех образцов одновременно. Для достижения и поддержания необходимой температуры образцов использовался резистивный нагреватель 4. Перед экспериментами было установлено, что при нагреве излучением с катода и с резистивного нагревателя четырех образцов, установленных на столике, их температуры различаются менее чем на 5°C . Поэтому в ходе экспериментов измерялась температура только одного из образцов, который использовался для этой цели во всех экспериментах и не извлекался со столика. Измерение температуры осуществлялось с помощью хромель-алюмелевой термопары, на основании показаний которой корректировалась мощность нагрева образцов.

Перед проведением экспериментов устройство для облучения образцов электронами устанавливалась в вакуумную камеру, которая откачивалась до давления $< 1 \cdot 10^{-5}$ торр. Затем в камеру напускался рабочий газ до давления $1 \cdot 10^{-3}$ торр. В качестве рабочего газа в различных экспериментах использовались смеси $\text{Ar} + 20\% \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ar} + 20\% \text{O}_2$ и $\text{Ar} + 20\% \text{H}_2 + 20\% \text{O}_2$. Для проведения экспериментов в присутствии паров воды использовался прецизионный источник паров воды на основе порошка $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который при нагреве обеспечивает стабильный и контролируемый поток молекул H_2O относительно небольшой величины [10, 11]. Состав газа в процессе экспериментов контролировался с помощью квадрупольного масс-спектрометра.

Энергия облучающих электронов в экспериментах составляла 400 эВ, электронный ток — 0.4 мА на

каждый образец. Эксперименты проводились при температурах образцов 700 и 900 К в течение 20 ч (при 700 К) и 2 ч (при 900 К). Для сравнения часть образцов выдерживалась в тех же газовых средах при тех же условиях, но без облучения. У части образцов с использованием технологии сфокусированного ионного пучка и сканирующей электронной микроскопии (FIB + SEM) анализировался поперечный срез для определения толщины образовавшегося оксидного слоя.

Количество водорода в образцах до и после экспериментов, а также характер его удержания, анализировались методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). В процессе ТДС-анализа исследуемый образец нагревался с постоянной скоростью 5 К/с до температуры 1600 К. Температура образца во время нагрева измерялась с помощью вольфрам-рениевой термопары, приваренной к образцу. При этом квадрупольный масс-спектрометр регистрировал состав газа в камере ТДС-анализа. Давление остаточного газа в камере ТДС-анализа не превышало $1 \cdot 10^{-7}$ торр. Зависимости потока термодесорбции водорода от температуры образца в процессе линейного нагрева (ТДС-спектры) были рассчитаны по показаниям масс-спектрометра, откалиброванного по емкостному вакуумметру, и предварительно измеренной скорости откачки водорода. Подробнее расчет зависимости потока термодесорбции водорода от температуры образца приведен в работе [12]. Десорбция водорода из образцов в процессе ТДС-анализа в основном происходила в составе молекул H_2 . Сигналы других водородсодержащих молекул были пренебрежимо малыми.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. ТДС-спектры водорода из образцов сплавов Э110 и Э635 в состоянии поставки

Перед проведением экспериментов по электронному облучению и выдержке сплавов Э110 и Э635 в различных газовых средах образцы данных сплавов в состоянии поставки были исследованы методом ТДС. На рис. 2 приведены спектры термодесорбции водорода, содержащегося в образцах Э110 и Э635 в состоянии поставки.

Видно, что ТДС-спектр водорода из образца сплава Э110 содержит один явно выраженный максимум при температуре 1300 К, в то время как при меньших температурах из него выходит сравнительно мало водорода. Основной максимум ТДС-спектра водорода из образца сплава Э635 расположен при более низкой температуре (≈ 1220 К), по сравнению со сплавом Э110. Кроме того, значительное количество водорода выходит из сплава Э635 в диапазоне температур от 900 до 1200 К. Интегрирование ТДС-спектров позволило установить

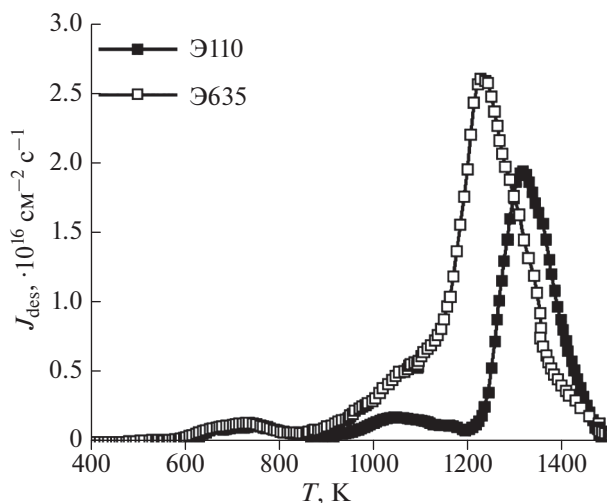


Рис. 2. ТДС-спектры водорода из образцов сплавов Э110 и Э635 в состоянии поставки.

содержание водорода в образцах обоих сплавов: в процессе нагрева из образца сплава Э110 десорбировалось $1.3 \cdot 10^{18}$ см⁻² атомов водорода (в составе молекул H_2), в то время как термодесорбция водорода из образца сплава Э635 составила $2.2 \cdot 10^{18}$ см⁻².

Известно, что поверхностный оксидный слой (даже естественный оксид толщиной 3–4 нм) является лимитирующим фактором десорбции водорода из циркония и его сплавов [13–15]. Поэтому основной максимум ТДС-спектра следует интерпретировать как выход водорода из образца после растворения поверхностного оксидного слоя в металле в процессе нагрева [14, 15]. Если термодесорбция водорода наблюдается при температурах ниже основного максимума ТДС-спектра, то это, по-видимому, свидетельствует о том, что поверхностный оксидный слой образца содержит участки с пониженными в силу каких-либо причин (механические повреждения, ионное распыление, частичное растворение, гидратация и т. п.) барьерными свойствами [16].

Таким образом, наличие низкотемпературной части в ТДС-спектре водорода из сплава Э635 и более низкая температура основного максимума термодесорбции, по сравнению со сплавом Э110, указывают на то, что естественный оксидный слой на поверхности сплава Э635 хуже препятствует выходу водорода из металла и раньше подвергается растворению в металле при нагреве. Можно предположить, что на свойства естественного оксидного слоя, образованного на поверхности сплава Э635, влияет наличие в сплаве олова и более высокое содержание железа, поскольку концентрации именно этих элементов отличают сплав Э635 от сплава Э110.

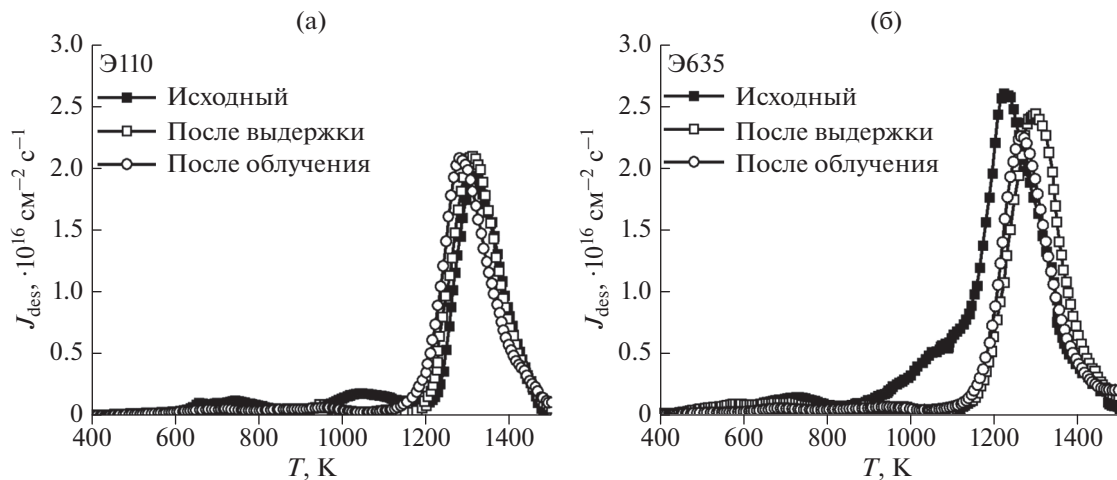


Рис. 3. ТДС-спектры водорода из образцов сплавов Э110 (а) и Э635 (б) до и после выдержки и электронного облучения в газовой среде $\text{Ar} + \text{O}_2$ при $T = 700$ К в течение 20 ч.

3.2. Эксперименты в газовых средах $\text{Ar} + \text{O}_2$ и $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{H}_2$

Для определения влияния электронного облучения на захват водорода в циркониевые сплавы, проводились сравнительные эксперименты по выдержке в газе и облучению электронами образцов этих сплавов в одинаковых температурно-временных режимах и при одинаковом составе газовой среды.

Первая серия экспериментов была проведена в газовой среде $\text{Ar} + \text{O}_2$ для исследования изменений содержания водорода в циркониевых сплавах и характера его удержания, не обусловленных внешним источником водорода. На рис. 3 приведены ТДС-спектры водорода из образцов сплавов Э110 и Э635 до и после выдержки и электронного облучения в смеси газов $\text{Ar} + \text{O}_2$ при температуре 700 К в течение 20 ч. Видно (рис. 3а), что форма спектра термодесорбции водорода из образца сплава Э110 и содержание водорода в образце после его выдержки в газовой среде не изменились. Иная ситуация наблюдается со сплавом Э635 (рис. 3б). Количество водорода в образце этого сплава в результате выдержки в среде $\text{Ar} + \text{O}_2$ уменьшилось на 24%, в основном, за счет исчезновения низкотемпературной части спектра (900–1200 К). При этом основной максимум ТДС-спектра сдвинулся в область более высоких температур и оказался примерно при той же температуре, что и основной пик ТДС-спектра водорода из образца сплава Э110 (1300 К).

Таким образом, можно сделать вывод, что во время выдержки сплава Э635 в газовой среде $\text{Ar} + \text{O}_2$, несмотря на относительно низкую температуру (700 К), в силу пониженных барьерных свойств естественного оксидного слоя на поверхности этого сплава, часть водорода десорбируется из об-

разца. При этом барьерные свойства оксидного слоя постепенно улучшаются, по-видимому, в результате роста его толщины. Анализ поперечных срезов образцов показал, что толщина оксидного слоя на поверхности обоих сплавов в результате выдержки в газовой среде $\text{Ar} + \text{O}_2$ при 700 К в течение 20 ч увеличивается до 0.8–1.0 мкм.

Облучение сплавов Э110 и Э635 электронами в смеси газов $\text{Ar} + \text{O}_2$ при 700 К не привело к значительному изменению содержания водорода в образцах и характера его термодесорбции при ТДС-анализе, по сравнению с тем, что наблюдалось при выдержке в этой газовой среде без облучения (рис. 3).

Добавление молекулярного водорода в газовую среду $\text{Ar} + \text{O}_2$ также не обеспечило захват водорода в образцы циркониевых сплавов в условиях экспериментов, ни при выдержке, ни при электронном облучении (рис. 4). По-видимому, насыщение циркониевых сплавов водородом из газовой фазы при данных температурно-временных условиях (700 К, 20 ч) является неэффективным процессом из-за барьерных свойств поверхностного оксидного слоя, толщина которого к тому же увеличивается в процессе выдержки. При этом электронное облучение, очевидно, не способно повлиять на эффективность проникновения водорода из молекул H_2 сквозь поверхностный барьер.

На рис. 5 приведены ТДС-спектры водорода из образцов сплавов Э110 и Э635 до и после выдержки и электронного облучения в газовой среде $\text{Ar} + \text{O}_2$ при температуре 900 К в течение 2 ч. Продолжительность выдержки образцов при 900 К была выбрана таким образом, чтобы толщина оксидного слоя, образовавшегося за время эксперимента, оказалась аналогичной той, которая наблюдалась в экспериментах при 700 К продолжи-

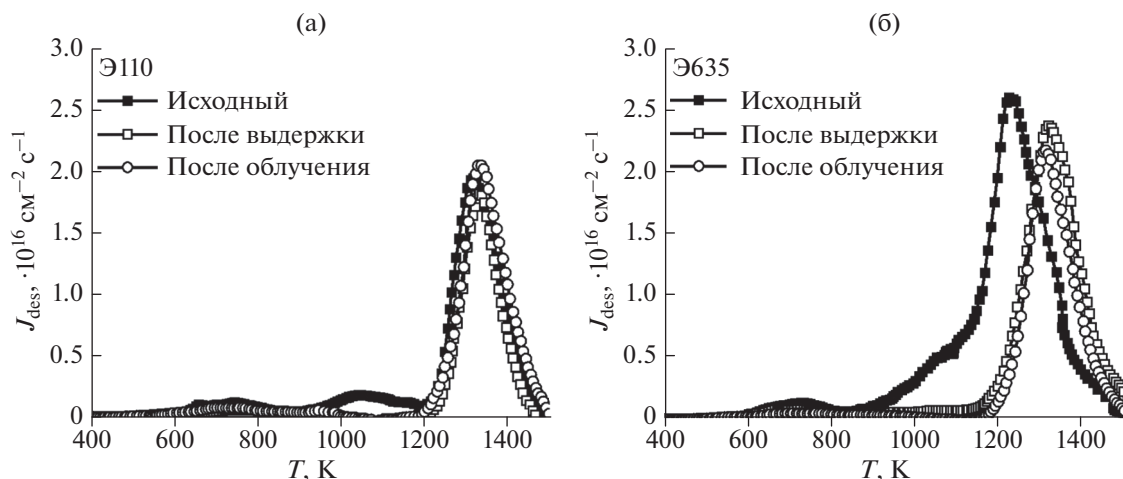


Рис. 4. ТДС-спектры водорода из образцов сплавов Э110 (а) и Э635 (б) до и после выдержки и электронного облучения в газовой среде $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ при $T = 700$ К в течение 20 ч.

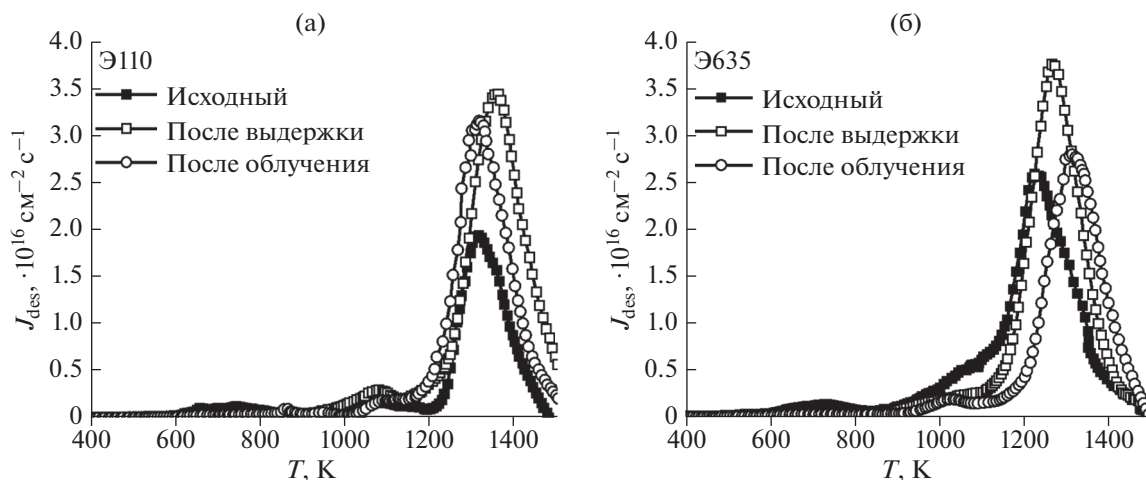


Рис. 5. ТДС-спектры водорода из образцов сплавов Э110 (а) и Э635 (б) до и после выдержки и электронного облучения в газовой среде $\text{Ar} + \text{O}_2$ при $T = 900$ К в течение 2 ч.

тельностью 20 ч. ТДС-анализ показал, что за 2 ч выдержки в смеси газов $\text{Ar} + \text{O}_2$ при 900 К содержание водорода в обоих сплавах увеличивается: в процессе ТДС-анализа, проведенного после выдержки, из образцов обоих сплавов вышло $2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ водорода. По-видимому, источником захваченного в образцы водорода в этих экспериментах выступал остаточный газ установки, более чем на 90% состоящий из молекул воды. При этом рост оксидного слоя на поверхности образцов циркониевых сплавов происходил в основном за счет реакций с молекулами кислорода.

Воздействие электронов на циркониевые сплавы, находящиеся в газовой среде $\text{Ar} + \text{O}_2$ при 900 К, привело к изменению захвата в них водорода (рис. 5), в отличие от того, что ранее наблюдалось

в экспериментах при 700 К (рис. 4). После электронного облучения количество водорода в образцах обоих сплавов оказалось меньше, чем после их выдержки в той же газовой среде и тех же температурно-временных условиях (900 К, 20 ч) без облучения. При этом сплав Э635 после облучения содержал в себе меньше водорода ($1.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$), чем в нем было изначально ($2.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$). Таким образом, можно сделать вывод, что облучение циркониевых сплавов электронами при повышенной температуре (900 К) препятствует захвату в них водорода из молекул воды остаточного газа.

3.2. Эксперименты в газовой среде $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$

Более детально процесс захвата водорода из молекул воды в циркониевые сплавы Э110 и Э635

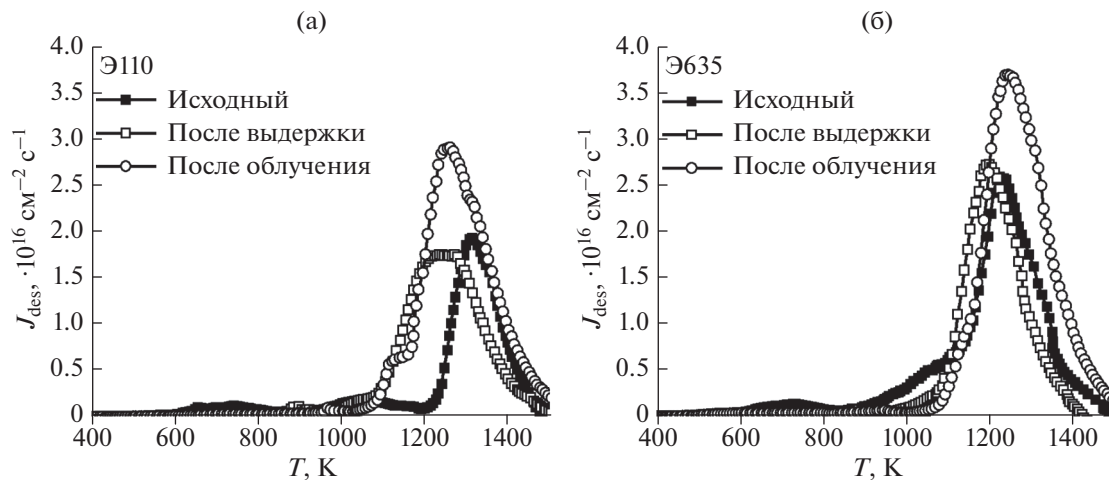


Рис. 6. ТДС-спектры водорода из образцов сплавов Э110 (а) и Э635 (б) до и после выдержки и электронного облучения в газовой среде $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ при $T = 700 \text{ K}$ в течение 20 ч.

изучался в серии экспериментов по выдержке и электронному облучению образцов в газовой среде $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$. В этих экспериментах рост оксидного слоя происходил за счет молекул воды, а его толщина была значительно меньше, чем в экспериментах в кислородсодержащих газовых средах, и не превышала 0.2–0.3 мкм.

Выдержка в смеси газов $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ при $T = 700 \text{ K}$ в течение 20 ч привела к захвату незначительного количества водорода в сплав Э110 (рис. 6а), в то время как количество водорода в сплаве Э635 после аналогичного эксперимента осталось неизменным (рис. 6б). Анализируя ТДС-спектры водорода, можно отметить, что при наводороживании образца сплава Э110 увеличивается низкотемпературная часть спектра, в то время как высота основного максимума становится меньше. Форма ТДС-спектра водорода из сплава Э635 после выдержки не претерпевает существенных изменений, в отличие от того, что наблюдалось в экспериментах с этим сплавом в газовых средах $\text{Ag} + \text{O}_2$ и $\text{Ag} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ (рис. 3, 4), когда основной максимум термодесорбции водорода смещался в область более высоких температур.

Описанные изменения формы ТДС-спектров водорода после выдержки образцов циркониевых сплавов в газовой среде $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$, а также отличие формы этих спектров от того, что наблюдалось после выдержки образцов в газовых смесях $\text{Ag} + \text{O}_2$ и $\text{Ag} + \text{O}_2 + \text{H}_2$, следует интерпретировать как проявление различия свойств поверхностных оксидных слоев, сформированных в двух разных условиях. Основываясь на результатах работ [13–16], можно сделать вывод, что наблюдаемый характер термодесорбции водорода из циркониевых сплавов после выдержки в среде $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ указывает на пониженные барьерные свойства их

поверхностных оксидных слоев. В качестве причины ухудшения барьерных свойств оксидного слоя, формирующегося в водосодержащей среде, может выступать его гидратация. Как было показано в работах [12, 13, 16], при накоплении гидроксильных групп в слое оксида циркония могут создаваться условия для резкого повышения проницаемости оксидного слоя водородом.

Облучение образцов сплавов Э110 и Э635 электронами в газовой среде $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ при 700 K в течение 20 ч привело к значительному увеличению захвата водорода по сравнению с выдержкой в газе (рис. 6). В процессе ТДС-анализа из образца сплава Э110, облученного электронами, десорбировалось $2.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ атомов водорода (в составе молекул H_2), в то время как термодесорбция водорода из образца сплава Э635 составила $2.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Данный результат существенно отличается от того, что наблюдалось в экспериментах, проведенных в газовой среде $\text{Ag} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ (рис. 4), когда облучение электронами не влияло на содержание водорода в образцах.

Обнаруженное различие в характере влияния электронного облучения на захват водорода в циркониевые сплавы в газовых средах $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ag} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ может объясняться различными условиями роста оксидного слоя и проникновения водорода сквозь него. При выдержке циркониевых сплавов в смеси $\text{Ag} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ оксидный слой на их поверхности растет за счет взаимодействия с молекулами кислорода, а водород проникает в растущий оксидный слой после диссоциации молекул H_2 и образования гидроксильных групп на поверхности. Как уже было сказано выше, процесс проникновения водорода в циркониевые сплавы в этих условиях оказывается неэффективным. Поскольку время жизни молекул водорода

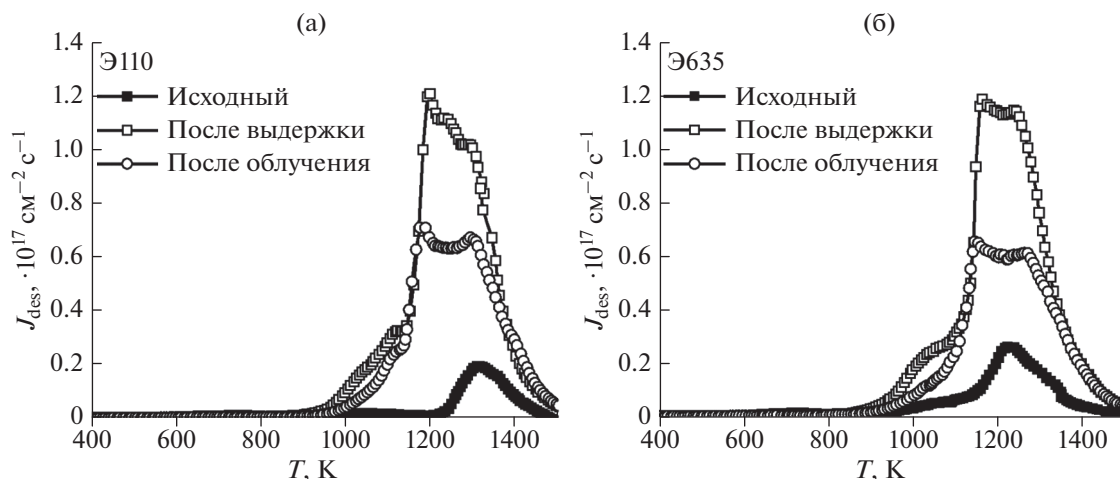


Рис. 7. ТДС-спектры водорода из образцов сплавов Э110 (а) и Э635 (б) до и после выдержки и электронного облучения в газовой среде $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ при $T = 900 \text{ K}$ в течение 2 ч.

на поверхности крайне мало ($\sim 10^{-13} \text{ с}$ [17]), то облучение оксидированной поверхности электронами не может существенно повлиять на реакции образования гидроксидов из молекул H_2 . Принципиально иная ситуация наблюдается в экспериментах в газовой среде, содержащей пары воды. Время жизни молекул воды на поверхности достаточно велико ($\sim 10^{-4} \text{ с}$ [17]), поэтому облучение электронами с энергией 400 эВ может способствовать диссоциации адсорбированных молекул H_2O и стимулировать образование на поверхности гидроксильных групп. Оксидный слой на поверхности циркония в присутствии паров воды растет медленнее, чем в присутствии кислорода, и поэтому быстро насыщается гидроксидом. В результате, мы наблюдаем значительное увеличение захвата водорода.

Эксперименты по выдержке образцов сплавов Э110 и Э635 в газовой среде $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ при повышенной температуре (900 K) показали (рис. 7), что содержание водорода в обоих сплавах в процессе выдержки на порядок увеличивается (до $\approx 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$). При этом ТДС-анализ позволил установить, что в спектрах термодесорбции водорода, полученных после выдержки, присутствует значительная низкотемпературная часть, начинающаяся с $\approx 900 \text{ K}$ (т.е. с температуры выдержки), которая свидетельствует о пониженных барьерных свойствах оксидного слоя, сформированного в этих условиях.

Воздействие электронов на сплавы Э110 и Э635, находящиеся в смеси газов $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ при 900 K, как и при более низкой температуре 700 K, привело к изменению величины захвата водорода, по сравнению с выдержкой в той же газовой среде без облучения. Однако, если при температуре 700 K

электронное облучение стимулировало наводороживание сплавов (рис. 6), то при 900 K оно вызвало обратный эффект (рис. 7). Под действием облучения захват водорода в оба сплава стал на 30% меньше, чем после выдержки в газе. Аналогичная закономерность наблюдалась в экспериментах, проведенных в газовой среде $\text{Ag} + \text{O}_2$ при 900 K (рис. 5), однако проявлялась в меньшей степени, поскольку парциальное давление молекул воды, являющихся источником захваченного водорода, в тех экспериментах было существенно меньше, а оксидный слой, судя по ТДС-спектрам, характеризовался более выраженными барьерными свойствами.

Объяснение тому, что электронное облучение противоположным образом влияет на захват водорода в циркониевые сплавы из молекул воды при двух различных температурах (700 и 900 K), по-видимому, следует искать в характере протекания поверхностных реакций с участием молекул H_2O . При взаимодействии молекул H_2O с оксидированной поверхностью циркониевого сплава происходит гидратация поверхности в результате диссоциации этих молекул с последующим образованием на поверхности гидроксильных групп. В то же время, протекают и обратные реакции дегидратации поверхности, в ходе которых из поверхностных гидроксильных групп образуются молекулы воды, которые могут десорбироваться с поверхности. Соотношение скоростей прямых и обратных реакций определяется условиями эксперимента (прежде всего, температурой поверхности).

Как следует из результатов экспериментов, проведенных при 700 K (рис. 6), электроны с энергией 400 эВ способны инициировать диссоциацию молекул H_2O на поверхности за счет своей

кинетической энергии, т.е. способствовать разрыву связей Н-ОН в молекулах воды. Однако, судя по результатам экспериментов, проведенных при 900 К (рис. 7), облучение электронами также может способствовать разрыву связей Zr-ОН на поверхности, инициируя ассоциацию Н и ОН в молекулы воды. Вероятно, в каждом из рассмотренных экспериментов под воздействием электронов разрушаются оба типа связей, в результате чего снижаются энергетические пороги протекания реакций в обоих направлениях (как гидратации, так и дегидратации поверхности). При этом в условиях пониженных энергетических барьеров устанавливается новый баланс скоростей прямой и обратной реакции, определяемый температурой поверхности. При более низкой температуре этот баланс оказывается смещен в сторону гидратации поверхности, а при более высокой – в сторону дегидратации.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены серии экспериментов по облучению образцов циркониевых сплавов Э110 и Э635 электронами в газовых средах $\text{Ar} + \text{O}_2$, $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ и $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ и по выдержке в этих средах без облучения. Содержание водорода в образцах и характер его удержания до и после экспериментов анализировались методом термодесорбционной спектроскопии. С помощью технологии FIB + SEM определялись толщины оксидных слоев.

Установлено, что в условиях экспериментов (700 К, 20 ч; 900 К, 2 ч) и выдержка, и электронное облучение в газовых средах $\text{Ar} + \text{O}_2$ и $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ инициируют рост поверхностного оксидного слоя на обоих сплавах до толщины 0.8–1.0 мкм, а в газовой среде $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ – не более 0.2 мкм. При этом оксидные слои, образованные в газовой среде, содержащей пары воды, имеют пониженные барьерные свойства по отношению к водороду, вероятно, вследствие гидратации.

Показано, что электронный поток (400 эВ, 0.4 мА) различным образом влияет на захват водорода в циркониевые сплавы, в зависимости от температуры образца и состава газовой среды. При температуре 700 К электронное облучение сплавов в смесях газов $\text{Ar} + \text{O}_2$ и $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{H}_2$ не изменяет количество водорода в образцах, по сравнению с выдержкой в газе, а в смеси $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению захвата водорода. При температуре 900 К облучение сплавов в газовых средах, содержащих пары воды, вызывает уменьшение захвата водорода, по сравнению с выдержкой в этих средах.

Сделан вывод, что облучающие электроны за счет разрушения поверхностных связей снижают энергетические пороги диссоциации молекул воды на поверхности и их ассоциации из гидроксильных групп. В результате, под воздействием

электронов в различной степени, зависящей от температуры образца, ускоряются реакции гидратации и дегидратации поверхности, и происходит смещение баланса этих реакций, по сравнению с выдержкой в газе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации “Росатом” в рамках научного проекта № 20-21-00026.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Motta A.T., Couet A., Comstock R.J. // Ann. Rev. Mater. Res. 2015. V. 45. P. 311.
<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070214-020951>
2. Cox B. // J. Nucl. Mater. 2005. V. 336. P. 331.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.09.029>
3. Slobodyan M. // Nucl. Eng. Des. 2021. V. 382. P. 111364.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2021.111364>
4. Fromhold A.T. // Nature. 1963. V. 200 (4906). P. 559.
<https://doi.org/10.1038/200559a0>
5. Beck R.B. // Appl. Surf. Sci. 1988. V. 35 (1). P. 76.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(88\)90039-6](https://doi.org/10.1016/0169-4332(88)90039-6)
6. Carl D.A. et al. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70 (6). P. 3301.
<https://doi.org/10.1063/1.349264>
7. Larionov V. et al. // Condens. Matter. 2018. V. 3 (2). P. 17.
<https://doi.org/10.3390/condmat3020017>
8. Tyurin Yu., Chernov I. // Int. J. Hydr. Energy. 2002. V. 27 (7-8). P. 829.
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00153-7](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00153-7)
9. Tyurin Y.I. et al. // Tech. Phys. 2011. V. 81 (1). P. 35.
<https://doi.org/10.1134/S1063784211010245>
10. Kurnaev V. et al. // Fus. Eng. Des. 2013. V. 88 (6-8). P. 1414.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2012.12.022>
11. Voronov G.S. et al. // Plasma Phys. Rep. 2013. V. 39 (4). P. 277.
<https://doi.org/10.1134/S1063780X13040090>
12. Evsin A.E. et al. // Vacuum. 2016. V. 129 (1). P. 183.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.01.022>
13. Begrambekov L.B. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44 (31). P. 17154.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.198>
14. Juillet C. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44 (39). P. 21264.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.034>
15. Juillet C. et al. // Corros. Sci. 2020. V. 173. P. 108762.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108762>
16. Timkovskiy G.P. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2036 (1). P. 012033.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2036/1/012033>
17. Nakatsuji H. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98 (46). P. 11840.
<https://doi.org/10.1021/j100097a008>

Features of Hydrogen Trapping under Electron Irradiation of Zirconium Alloys in Various Gaseous Ambient

A. E. Evsin^{1, *}, I. D. Zhdanov¹, I. E. Kondratiev¹, N. O. Savvin¹, and L. B. Begrambekov¹

¹*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

**e-mail: aeevsin@mephi.ru*

Received March 28, 2023; revised August 9, 2023; accepted August 14, 2023

Abstract—Hydrogen trapping under the irradiation of E110 and E635 alloys by electron flux (400 eV, 0.8 mA/cm²) in various oxygen- and hydrogen-containing gaseous ambient (Ar + O₂ + H₂; Ar + H₂O) is studied in this work. The effect of surface temperature on hydrogenation of zirconium alloys under electron irradiation is discussed. It is shown that neither exposure nor electron irradiation in a gaseous ambient containing a mixture of H₂ and O₂ at $T = 700$ K for 20 h does not alternate the hydrogen level in the E110 alloy, whereas hydrogen partially escapes from the E635 alloy during the experiment. The amount of hydrogen in zirconium alloys after exposure to a H₂O-containing gaseous ambient at the same temperature-time regime also changes insignificantly, however, if the alloys are irradiated with electrons under these conditions, the hydrogen content in them increases by 1.5–2 times. When the temperature of the samples is raised to 900 K, electron irradiation in the presence of water vapor, on the contrary, reduces hydrogen trapping in alloys E110 and E635, compared with a similar experiment without irradiation. It is concluded that electron irradiation affects the balance of surface reactions of formation of hydroxyls from adsorbed water molecules and inverse reactions of formation of water molecules from surface hydroxyls. The direction of the shift in the balance of these reactions depends on the surface temperature.

Keywords: zirconium alloys, hydrogen, electron irradiation, hydrogenation, thermal desorption spectrometry