

## ВЛИЯНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ГИДРИДЕ ГАФНИЯ НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

© 2025 г. Д. П. Шорников<sup>a</sup>, В. В. Михальчик<sup>a</sup>, Г. А. Иванов<sup>a</sup>, А. В. Тенишев<sup>a</sup>, М. С. Стальцов<sup>a,\*</sup>,  
Н. Н. Самотаев<sup>a</sup>, А. В. Брацук<sup>b</sup>, С. Ю. Ковтун<sup>b</sup>, К. К. Полунин<sup>b</sup>, А. А. Урусов<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

<sup>b</sup>АО НИИ НПО “ЛУЧ”, Подольск, Московская область, 142103 Россия

\*E-mail: msstaltsov@mephi.ru

Поступила в редакцию 22.04.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 30.04.2024 г.

В работе проведено исследование гидрида гафния в качестве поглотителя для реакторов на быстрых нейтронах. Отмечено высокое значение сечения поглощения нейтронов, которое сохраняется для всех изотопов гафния, образующихся в ходе нейтронного облучения в реакторе. Однако существует риск разложения гидрида гафния в диапазоне 600–700°C, что соответствует рабочей температуре поглотителей в реакторах на быстрых нейтронах. Предложен подход, позволяющий снизить выделение водорода из гидрида гафния, заключающийся в нанесении на него защитного покрытия оксида гафния. Проведены отжиги образцов гидрида гафния до температур 1200°C в установке синхронного термического анализа в гелии. Началу десорбции водорода соответствует температура 640°C. Показано полное выделение водорода при температуре 1200°C. При отжиге образцов с нанесенными покрытиями показано значительное снижение выделения водорода при низких температурах. Разработана специальная установка, позволяющая проводить термические испытания гидридных материалов в среде жидкого натрия. Проведены отжиги гидрида гафния в жидким натрии при 700°C. Синхронный термический анализ образцов после выдержки в натрии показал снижение газовыделения, что связано с повышением толщины оксидного слоя на поверхности образцов.

**Ключевые слова:** гидрид гафния, поглотитель нейтронов, водород, синхронный термический анализ, термогравиметрия, десорбция, защитные покрытия, оксид гафния

**DOI:** 10.56304/S2079562925010221

### ВВЕДЕНИЕ

В процессе развития реакторов на быстрых нейтронах (БН) нового поколения в России предъявляются повышенные требования к топливным, конструкционным и функциональным материалам, находящимся в активной зоне. В частности, особое внимание уделяется поглощающим материалам, из которых изготавливаются регулирующие стержни и другие элементы системы управления и защиты (СУЗ). Традиционно, в реакторах в качестве поглотителя используют карбид бора, который размещают в герметичных или открытых оболочках. Технология изготовления таблеток из карбида бора включает в себя использование порошка бора ядерной чистоты, обогащенного по изотопу  $^{10}\text{B}$  от 70 до 90%. Далее следует получение порошка карбида бора и получение изделий путем горячего прессования. Такая технология чрезвычайно сложна и энергозатратна. Существенным недостатком карбида бора является ( $\text{n},\alpha$ )-реакция с образованием гелия [1], накопление которого мо-

жет приводить к значительному распуханию поглощающих элементов, что ограничивает общий срок службы до 3–5 лет.

В качестве альтернативы карбиду бора рассматривается применение гидридов различных металлов, в частности гафния  $\text{HfH}_x$  [2–4]. Наличие легких атомов водорода приводит к более эффективному поглощению нейтронов. При этом продукты в цепочке превращений под действием нейтронов также обладают повышенным сечением захвата, что приводит к тому, что гидрид гафния не теряет своих ядерно-физических свойств в течение длительного времени. Система гафний–водород на данный момент изучена слабо. В работе [2] приведен анализ диаграммы состояния, из которого следует, что при температуре 650–680°C наблюдается начало разложения гидрида с выделением водорода. Согласно [5], распад  $\text{HfH}_{1.6}$  происходит в две стадии. Первая, неглубокая ( $\sim 520^\circ\text{C}$ ), при которой исходная ГЦК-решетка сохраняется, а массовое содержание водорода уменьшается

от 0.84 до 0.5%. Вторая, когда происходит фазовый переход (ГЦК решетка в ГПУ) с полной потерей водорода, сопровождающийся эндотермическим эффектом (840°C). Учитывая, что температура жидкокометаллического теплоносителя (натрия) в ректорах варьируется от 560 до 650°C существует риск разложения гидрида гафния с выходом водорода в активную зону.

Одним из путей снижения скорости разложения гидридных материалов является применение защитных покрытий. В качестве таких покрытий рассматриваются оксидные или стеклоподобные слои [6–12]. Для прогнозирования работоспособности как таблеток из гидрида гафния, так и защитных покрытий необходимо провести высокотемпературные испытания и установить температуру начала разложения гидрида, а также влияние покрытий на кинетику выхода водорода и совместимость образцов с жидким натрием.

## МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ, МЕТОДИКИ

В настоящей работе изучали образцы гидрида гафния, полученные АО “НИИ НПО “ЛУЧ” путем гидрирования таблеток металлического гафния. Таблетки гидрида гафния имели диаметр  $8.30 \pm 0.03$  мм и высоту  $5.41 \pm 0.02$  мм. Плотность образцов, измеренная гидростатическим взвешиванием, составляла  $11.44 \pm 0.02$  г/см<sup>3</sup>. Также, в настоящей работе изучали образцы, на которые было нанесено защитное покрытие сложного состава. Диаметр и высота образцов с покрытием составили  $8.39 \pm 0.03$  и  $5.49 \pm 0.02$  мм, соответственно. Гидростатическая плотность –  $11.51 \pm 0.03$  г/см<sup>3</sup>. Плотность образцов, измеренная с помощью гелиевого пикнометра, выше в среднем на 0.1 г/см<sup>3</sup>, что свидетельствует о наличии открытой пористости на поверхности. Для исследования кинетики разложения  $\text{HfH}_x$  использовали синхронный термоанализатор (СТА) Netzsch STA 409 CD с печью на основе Pt-Rh нагревателя в комплексе с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403 D Aëlos. Для размещения в установке образца массой более 100 мг был использован термогравиметрический держатель с встроенной термопарой типа S. Для первых экспериментов масс-спектрометр был настроен в режиме аналогового сканирования в диапазоне от 1 до 50 а.е.м. с качественным анализом выделяющихся компонентов. В дальнейшем использовали режим множественного определения ионов с заданными отношениями массы к заряду 2; 16; 18; 32 и 44.

Для сопряжения с печью в установке используется подогреваемая газовая линия с капилляром диаметром 70 мкм. В камере масс-спектрометра поддерживается высокий вакуум ( $\sim 10^{-6}$  Па), а в печи с образцом при нагреве в динамической атмосфере давление немного превышает атмосферное.

Тонкий капилляр позволяет сохранить разность давлений и отбирать пробы газа из объема печи с образцом. Температуру газовой линии поддерживали на уровне 150°C. В процессе эксперимента на установке синхронного термического анализа фиксировали температуру, изменение массы образца (термография – ТГ) и ионный ток, регистрируемый масс-спектрометром для отношения массы к заряду 2, что соответствует молекуле водорода  $\text{H}_2$ .

На первом этапе проводили термогравиметрию совместно с масс-спектрометрией для исходных образцов  $\text{HfH}_x$  при нагреве до температуры 1200°C со скоростью 20°C/мин. Такая температура была выбрана из соображений полного выхода водорода из образцов. При этом в наличии было два типа образцов: ГФИ-1 – образцы, полученные гидрированием прутков иодидного гафния и ГФЭ-1 – образцы, полученные гидрированием электролитического гафния.

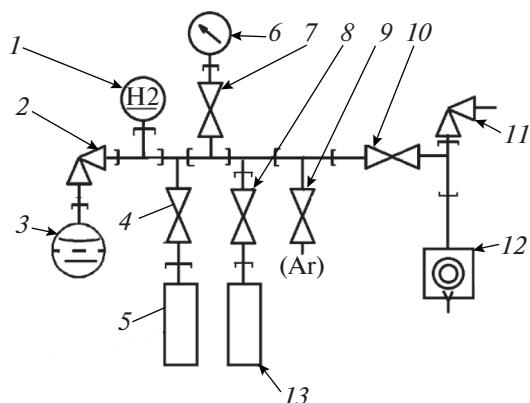
Защитное оксидное покрытие на образцы гидрида гафния наносилось методом анодирования. Электрохимическая ячейка состояла из катода – титановой сетки и анода – гидрида гафния в титановом держателе. Электролитом выступал водный раствор хромового ангидрида с серной кислотой и плавиковой кислотой в роли пептизирующего агента. В результате такого процесса формировалось покрытие со средним составом, соответствующим стехиометрическому соотношению  $\text{HfO}_{1.98}$ .

Дополнительно для оценки скорости разложения гидрида при максимальной рабочей температуре реактора БН на СТА проводили испытания при температуре 700°C с выдержкой 5 ч. При этом часть образцов  $\text{HfH}_x$  предварительно подвергали выдержке в жидким натрием при температуре 700°C в течение 5 ч, для чего разработали специальную установку, схема которой приведена на рис. 1.

Главным элементом установки является автоклав, в который в аргоновом боксе загружали образцы  $\text{HfH}_x$  и заливали жидким натрием, после чего автоклав подсоединяли к установке, проводили откачу и заполнение автоклава аргоном. Объем автоклава с образцом замкнут и составляет 10 см<sup>3</sup>. Нагрев образца проводили до 700°C со скоростью 18°C/мин, а выдержка при 700°C проводилась в течение 5 ч. После выдержки гидрида гафния в натрии, образцы отмывали в спирте и проводили испытания в СТА при температурах 700 и 1200°C [13–15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 2 представлены результаты испытания образцов  $\text{HfH}_x$  (ГФИ: № 83 и ГФЭ: № 41Э) без покрытия. Скорость нагрева 20°C/мин, максимальная температура – 1200°C.



**Рис. 1.** Принципиальная схема установки для выдержки  $\text{HfH}_x$  в натрии. Датчик водорода – 1; клапан вакуумметра – 2; вакуумметр ионизационный с горячим катодом – 3; клапан к автоклаву со стружкой циркония – 4; автоклав с циркониевой стружкой – 5; моновакуумметр широкого диапазона – 6; клапан к вакуумметру – 7; клапан к автоклаву с натрием – 8; клапан ввода аргона – 9; клапан к форвакумному насосу – 10; выпускной клапан воздуха – 11; низковакуумный пластинчато-роторный насос – 12; автоклав с натрием – 13.

Из представленного графика следует, что начало потери массы, соответствующее началу выхода водорода для обоих образцов происходит при  $\sim 640^\circ\text{C}$ , однако кинетика выхода водорода немного отличается. Образец ГФИ начинает довольно активно выделять водород уже при низких температурах, в то время как для образца ГФЭ обнаружен небольшой инкубационный период (до  $750$ – $800^\circ\text{C}$ ), в течение которого выход водорода плавно нарастает. Однако в дальнейшем скорость его выделения резко увеличивается и зарегистрированный масс-спектрометром пик газовыделения становится выше, чем для образца ГФИ. Отметим, что выделение водорода из образцов двух типов заканчивается при одинаковых условиях.

Кроме того, площадь пиков ионного тока для образцов ГФИ и ГФЭ также близка, и общая потеря массы для обоих образцов составила  $\sim 0.9$  мас. %.

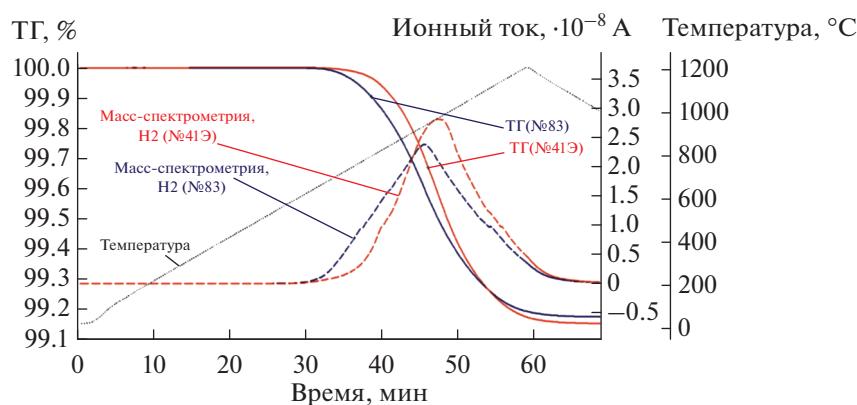
Далее была проведена термогравиметрия образца гидрида гафния ГФИ с покрытием (№ 7). На рис. 3 показано сравнение с образцом ГФИ без покрытия (№ 83).

Видно, что защитное покрытие на поверхности гидрида также обеспечивает инкубационный период выделения водорода  $\sim 200^\circ\text{C}$  до начала активного разложения и смещение максимума выхода водорода до  $1000^\circ\text{C}$ . Однако покрытие не способно полностью подавить процесс газовыделения при повышенных температурах из-за высокой проницаемости водорода. Поэтому для оценки эффективности защитных покрытий в рабочих условиях были проведены эксперименты с выдержкой гидридов гафния при  $700^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. На рис. 4 представлены результаты ТГ для двух исходных образцов с покрытием (№ 124) и без него (№ 1).

Начало потери массы образца без покрытия наблюдается еще при нагреве, тогда как образец с покрытием начал терять массу только на изотермической выдержке. На начальной стадии скорость потери массы образца с покрытием немного выше, чем образца без него. Однако после 40 минут выдержки выделение водорода из образца с покрытием полностью прекращается и потеря массы после испытаний в 2 раза меньше, чем для образца без покрытия. Как было показано ранее (см. рис. 3) при постоянном нагреве до  $1200^\circ\text{C}$  не удается явно продемонстрировать данное различие и эксперимент показывает, что покрытие эффективно работает при  $700^\circ\text{C}$ .

На рис. 5 приведены результаты ТГ-испытаний образцов гидрида гафния без покрытия и с покрытием после выдержки в натрии.

Из приведенных термограмм видно значительное снижение выделения водорода из образцов, подвергнутых выдержке в натрии при  $700^\circ\text{C}$ . При



**Рис. 2.** Термогравиметрия и масс-спектрометрия образцов  $\text{HfH}_x$  (ГФИ: № 83 и ГФЭ: № 41Э) без покрытия.

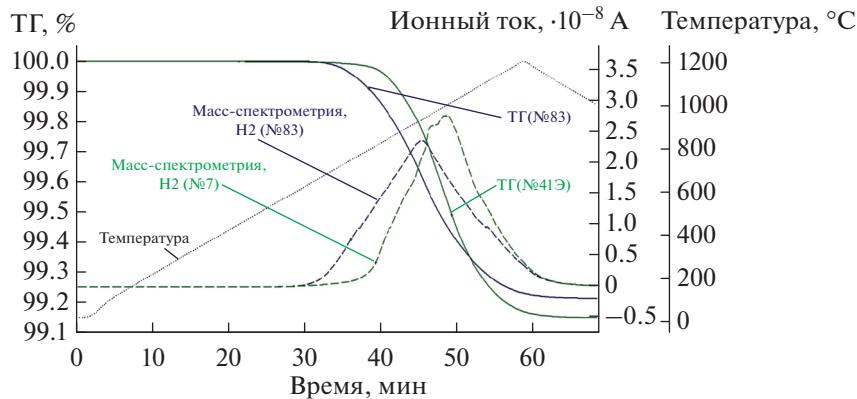


Рис. 3. Термогравиметрия и масс-спектрометрия образцов  $\text{HfH}_x$  ГФИ: с покрытием (№ 7) и без него (№ 83).

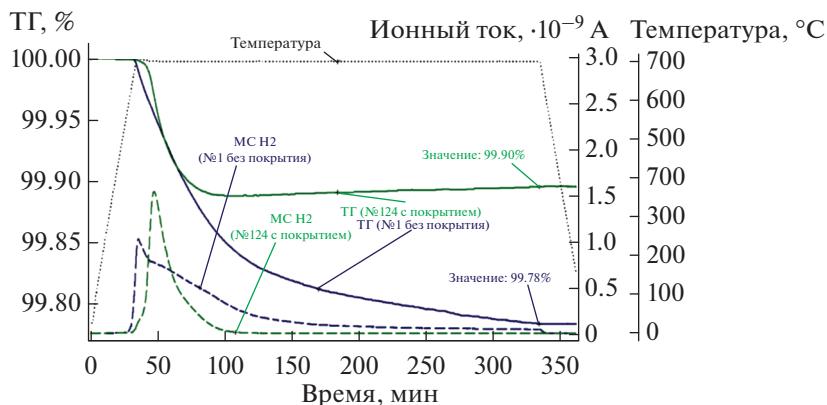


Рис. 4. Термогравиметрия и масс-спектрометрия образцов  $\text{HfH}_x$  ГФИ с покрытием (№ 124) и без него (№ 1).

этом температура начала выделения водорода для образцов всех типов  $640^\circ\text{C}$ . Отличие заключается в количестве выделившегося водорода для образцов без выдержки в натрии и образцов после выдержки. Оно может быть обусловлено окислени-

ем поверхности образцов в натрии. В процессе окисления образцов формируется плотный оксидный слой, что показано на рис. 6.

Наличие указанного оксидного слоя может служить эффективным диффузионным барьером вы-

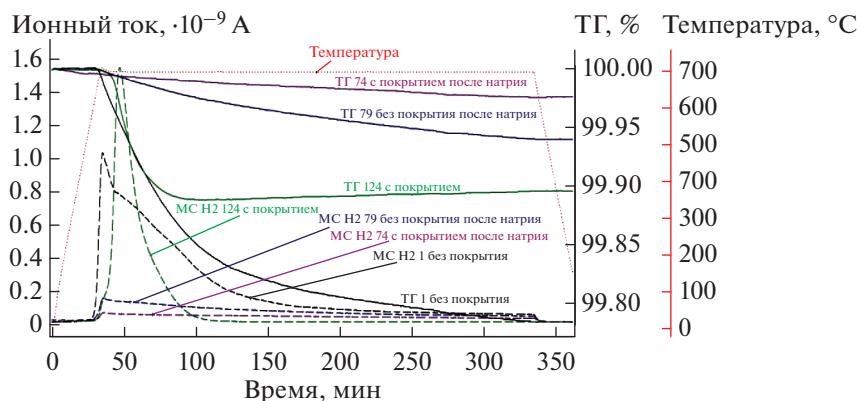
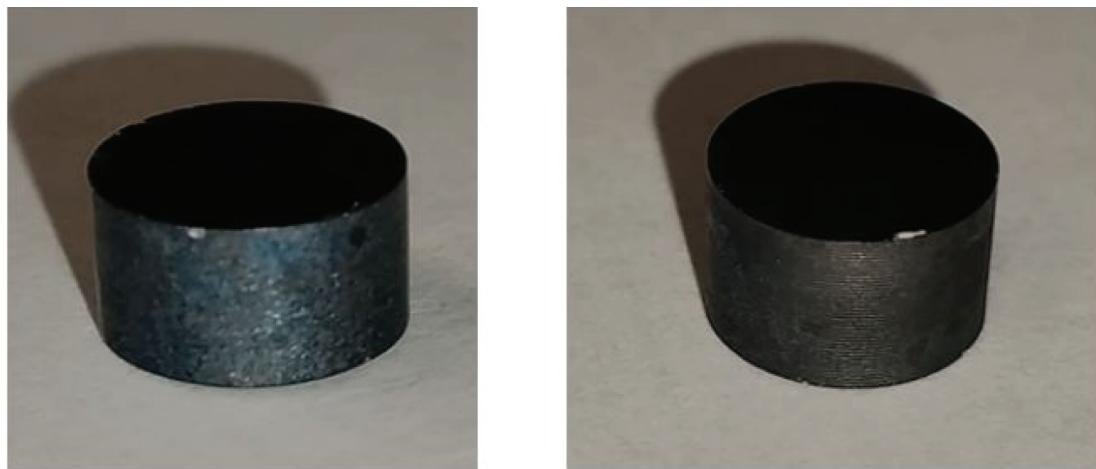


Рис. 5. Термогравиметрия и масс-спектрометрия образцов  $\text{HfH}_x$  ГФИ с покрытием (№ 124) и без него (№ 1), с покрытием после натрия (№ 74), без покрытия после натрия (№ 79).



**Рис. 6.** Внешний вид образцов после отжига в натрии при температуре 700°C.

хода водорода из образцов  $\text{HfH}_x$ . Для образцов, имеющих покрытие, по-видимому, наблюдается рост оксидного слоя, что и приводит к значительному снижению скорости разложения гидридов. Таким образом, контакт натрия с гидридом гафния при рабочих температурах приводит к снижению скорости разложения последнего и увеличивает эффективность защитных покрытий.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные результаты синхронного термического анализа образцов гидрида гафния показывают, что для исходных образцов  $\text{HfH}_x$  температура начала выхода водорода составляет 640°C, а технология изготовления исходного гафния не оказывает существенного влияния на кинетику разложения гидрида. При температуре 1200°C происходит полное выделение водорода из образцов, и общая потеря массы составляет  $\sim 0.9$  мас. %, что соответствует количеству водорода изначально содержащегося в образцах гидрида гафния [16]. Использование покрытия приводит к существенному увеличению температуры начала выделения водорода, и немножко изменяет кинетику разложения, замедляя его при низких температурах.

В процессе отжига при 700°C отмечено значительное отличие для образцов гидридов с покрытиями и без. Так, выход водорода из образцов с покрытием примерно в два раза ниже. Такое отличие может быть обусловлено работой защитного покрытия, которое не исключает выход водорода полностью, однако существенно замедляет его. В этом случае наблюдается повышение парциального давления водорода над гидридом, что и приводит к подавлению дальнейшего разложения.

Испытания образцов после выдержки в натрии показывают еще большее снижение выделения водорода в процессе последующей выдержки

в СТА при 700°C. Разница между исходным образцом с покрытием и образцом без него после выдержки в натрии составляет 0.005 мас. %, что может быть объяснено появлением на образце  $\text{HfH}_x$  оксидного слоя. Формирование этого слоя связано с окислением поверхности гафния остаточным кислородом, содержащимся в жидким натрии. По-видимому, образовавшийся слой оксида становится барьерным для выхода водорода и его эффективность сопоставима со специально сформированными защитными покрытиями. Образец с покрытием, который выдерживали в натрии, характеризуется самым малым выходом водорода и потерей массы, не превышающей 0.003 мас. %.

В целом, можно отметить достаточно высокую термическую стабильность гидрида гафния вплоть до температуры 700°C. Повышение температуры до 1200°C приводит к полному разложению гидрида гафния, что может негативно сказаться на безопасности реактора. Отмечено положительное влияние остаточного кислорода в жидким натрии на снижение выделения водорода из гидрида натрия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После исследований выхода водорода из образцов гидрида гафния с нанесенным покрытием оксида гафния и без него методами термогравиметрии и масс-спектрометрии можно заметить следующее.

1) По результатам проведения нагрева образцов  $\text{HfH}_x$  в установке синхронного термического анализа в атмосфере гелия показано, что разложение начинается при температуре  $\sim 640$  °C. Масс-спектрометрия фиксирует появление водорода над образцами одновременно с началом потери массы.

2) Покрытия на образцах меняют кинетику разложения гидрида и масс-спектры выхода водорода ( $\text{H}_2$ ) в процессе изотермических выдержек

при 700°C. В случае образца без покрытия потеря массы непрерывна на протяжении всей изотермической выдержки в течение 5 ч. Для образцов с покрытием на начальном этапе отмечена высокая скорость потери массы. Однако после 1 ч выдержки полностью прекращается процесс потери массы, что также подтверждается масс-спектрометрией. Общая потеря массы образцов с покрытием почти в 2 раза меньше, чем для образцов без покрытия. Таким образом, наличие защитных покрытий снижает выделение водорода из гидрида гафния, что может быть связано с установлением динамического равновесия в системе HfH<sub>x</sub>–Н вследствие наличия барьера покрытия.

3) По результатам проведенных испытаний образцов гидридов гафния не выявлено их существенного взаимодействия с натрием вплоть до 700°C, за исключением окисления поверхности за счет остаточного кислорода, содержащегося в натрии.

4) Отмечено снижение скорости разложения HfH<sub>x</sub> после выдержки в жидком натрии при 700°C в течение 5 ч, что связано с его окислением. При этом образцы с покрытиями показывают наименьшую скорость потери массы. Таким образом, можно утверждать, что защитные покрытия являются эффективным способом снижения скорости разложения гидрида гафния при рабочих температурах реакторов на быстрых нейтронах.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSWU-2022-0022 Лаборатория “Низкотемпературные керамические технологии (LTCC) в микроэлектронике”).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES:

1. Waltar A.E., Reynolds A.B. Fast Breeder Reactors. 1981. New York: Pergamon Press.

2. Iwasaki T., Konashi K. // J. Nucl. Sci. Technol. 2009. V. 46 (8). P. 874.  
<https://doi.org/10.1080/18811248.2007.9711595>
3. Ikeda K., Moriwaki H., Ohkubo Y., et al. // Nucl. Eng. Des.. 2014. V. 278. P. 97.  
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.07.002>
4. Рисованный В.Д., Захаров А.В., Клочков Е.П. // Известия вузов: Ядерная энергетика. 2011. №1. С. 240.
5. Dolukhanyan S.K., Alexanian A.G., Hakobian A.G. // Int. J. Hydrogen Energy. 1995. V. 20 (5). P. 391.
6. Polunin K.K., Mokrushin A.A., Bragin S.Yu., et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1683. P. 032042.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/3/032042>
7. Пирожков А.В., Курдюмов Н., Эльман Р.Р. // Тр. XIX Междунар. конф. “Перспективы развития фундаментальной науки”. 2022. Т. 1. С. 161.
8. Tachibana T., Koura H., Katakura J. // Japan Nuclear Data Center. 2010. Ibaraki: JAEA.  
<https://wwwndc.jaea.go.jp/jendl/jendl.html>
9. Guo H., Buiron L., Kooyman T., Sciora P. // Ann. Nucl. Energy. 2019. V. 132. P. 713.
10. Konashi K., Itoh K., Kido T. et al. // Proc. ICAPP'13. Apr. 14–18, 2013. Jeju Island, Rep. Korea. 2014. Red Hook, NY: Curran Associates Inc. FF232.
11. Suzuki A., Yagi J., Konashi K. // Proc. ICAPP'13, Apr. 14–18, 2013. Jeju Island, Rep. Korea. 2014. Red Hook, NY: Curran Associates Inc. FF229.
12. Siegel S., Carter R.L., Bowman B.E. et al. // Proc. UN Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy. Aug. 8–20, 1955. Geneva, Switzerland. 1955. V. 9. P. 321–330.
13. Samotaev N., Litvinov A., Oblov K., et al. // Sensors. 2023. V. 23. P. 514.
14. Bolodurin B., Korchak V., Litvinov A., et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88 (12). P. 2732.
15. Etrekova M., Litvinov A., Samotaev N. et al. // Springer Proceedings in Physics. Proc. Int. Youth Conf. Electronics, Telecommunications and Information Technologies. Velichko E., Vinnichenko M., Kapralova V., Koucheryavy Y. (Eds.). 2020. Cham: Springer. P. 87.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-58868-7\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-030-58868-7_10)
16. Спивак Л.В., Щепина Н.Е. // Альтернативная энергетика и экология. 2015. V. 21 (185). P. 84.

## Influence of Protective Coatings on Hafnium Hydride on its Thermal Decomposition

D. P. Shornikov<sup>1</sup>, V. V. Mikhalkhik<sup>1</sup>, G. A. Ivanov<sup>1</sup>, A. V. Tenishev<sup>1</sup>, M. S. Staltsov<sup>1, \*</sup>, N. N. Samotaev<sup>1, \*</sup>, A. V. Bratsuk<sup>2</sup>, S. Yu. Kovtun<sup>2</sup>, K. K. Polunin<sup>2</sup>, and A. A. Urusov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

<sup>2</sup> NPO Luch, Podolsk, 142103 Russia

\*e-mail: msstaltsov@mephi.ru

Received April 22, 2024; revised April 22, 2024; accepted April 30, 2024

**Abstract**—This work studies hafnium hydride as an absorber for fast neutron reactors. A high value of the neutron absorption cross section was noted which remains the same for all hafnium isotopes formed during neutron irradiation in the reactor. However, there is a risk of hafnium hydride decomposition in the range of 600–700°C which corresponds to the operating temperature of absorbers in fast neutron reactors. An approach has been proposed to reduce the release of hydrogen from hafnium hydride which consists of applying a protective coating of hafnium oxide to it. Hafnium hydride samples were annealed to temperatures of 1200°C in a simul-

taneous thermal analysis unit in helium. The beginning of hydrogen desorption corresponds to a temperature of 640°C. Complete release of hydrogen was shown at a temperature of 1200°C. Significant reduction in hydrogen desorption at low temperatures was shown when annealing samples with coatings,. A special installation has been developed that allows thermal testing of hydride materials in a liquid sodium environment. Hafnium hydride was annealed in liquid sodium at 700°C. Synchronous thermal analysis of samples after exposure to sodium showed a decrease in gas desorption which is associated with an increase in the thickness of the oxide layer on the surface of the samples.

*Keywords:* hafnium hydride, neutron absorber, hydrogen, simultaneous thermal analysis, thermogravimetry, desorption, protective coatings, hafnium oxide