

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ФИЗИКА ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

УДК 546.27.661. 883

ВЛИЯНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ГИДРИДЕ ГАФНИЯ НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

© 2025 г. Д. П. Шорников^а, В. В. Михальчик^а, Г. А. Иванов^а, А. В. Тенишев^а, М. С. Стальцов^{а, *},
Н. Н. Самотаев^а, А. В. Брацук^б, С. Ю. Ковтун^б, К. К. Полунин^б, А. А. Урусов^б

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

^бАО 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 жидком 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}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 (n, α)-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 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 (~520°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 жидкометаллического теплоносителя (натрия) в ректорах варьируется от 560 до 650°C существует риск разложения гидроксида 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 гидроксида гафния, так и защитных покрытий необходимо провести высокотемпературные испытания и установить температуру начала разложения гидроксида, а также влияние покрытий на кинетику выхода водорода и совместимость образцов с жидким натрием.

МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ, МЕТОДИКИ

В настоящей работе изучали образцы гидроксида гафния, полученные АО “НИИ НПО “ЛУЧ” путем гидрирования таблеток металлического гафния. Таблетки гидроксида гафния имели диаметр 8.30 ± 0.03 мм и высоту 5.41 ± 0.02 мм. Плотность образцов, измеренная гидростатическим взвешиванием, составляла 11.44 ± 0.02 г/см³. Также, в настоящей работе изучали образцы, на которые было нанесено защитное покрытие сложного состава. Диаметр и высота образцов с покрытием составили 8.39 ± 0.03 и 5.49 ± 0.02 мм, соответственно. Гидростатическая плотность — 11.51 ± 0.03 г/см³. Плотность образцов, измеренная с помощью гелиевого пикнометра, выше в среднем на 0.1 г/см³, что свидетельствует о наличии открытой пористости на поверхности. Для исследования кинетики разложения 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 Aeolos. 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 (термогравиметрия — ТГ) и ионный ток, регистрируемый масс-спектрометром для отношения массы к заряду 2, что соответствует молекуле водорода H_2 .

На первом этапе проводили термогравиметрию совместно с масс-спектрометрией для исходных образцов 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 гидроксида гафния наносилось методом анодирования. Электрохимическая ячейка состояла из катода — титановой сетки и анода — гидроксида 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 гидроксида при максимальной рабочей температуре реактора БН на СТА проводили испытания при температуре 700°C с выдержкой 5 ч. При этом часть образцов HfH_x предварительно подвергали выдержке в жидком натрии 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 HfH_x и заливали жидким натрием, после чего автоклав подсоединяли к установке, проводили откачку и заполнение автоклава аргонem. Объем автоклава с образцом замкнут и составляет 10 см³. Нагрев образца проводили до 700°C со скоростью 18°C/мин, а выдержка при 700°C проводилась в течение 5 ч. После выдержки гидроксида 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 HfH_x (ГФИ: № 83 и ГФЭ: № 41Э) без покрытия. Скорость нагрева 20°C/мин, максимальная температура — 1200°C.

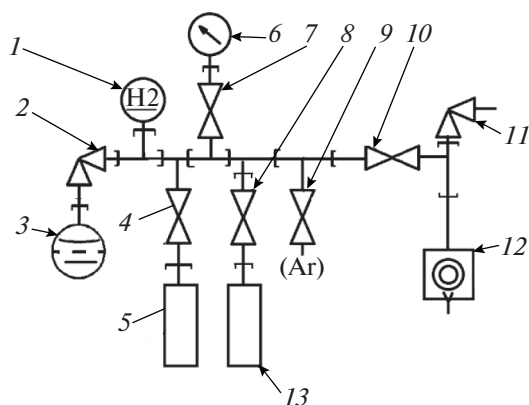


Рис. 1. Принципиальная схема установки для выдержки HfN_x в натрии. Датчик водорода — 1; клапан вакуумметра — 2; вакуумметр ионизационный с горячим катодом — 3; клапан к автоклаву со стружкой циркония — 4; автоклав с циркониевой стружкой — 5; моновacuумметр широкого диапазона — 6; клапан к вакуумметру — 7; клапан к автоклаву с натрием — 8; клапан ввода аргона — 9; клапан к форвакуумному насосу — 10; впускной 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 $750\text{--}800^\circ\text{C}$), в течение которого выход водорода плавно нарастает. Однако в дальнейшем скорость его выделения резко увеличивается и зарегистрированный масс-спектрометром пик газовой выделения 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 ~ 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°C . Однако покрытие не способно полностью подавить процесс газовой выделения 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°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°C не удастся явно продемонстрировать данное различие и эксперимент показывает, что покрытие эффективно работает при 700°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°C . При

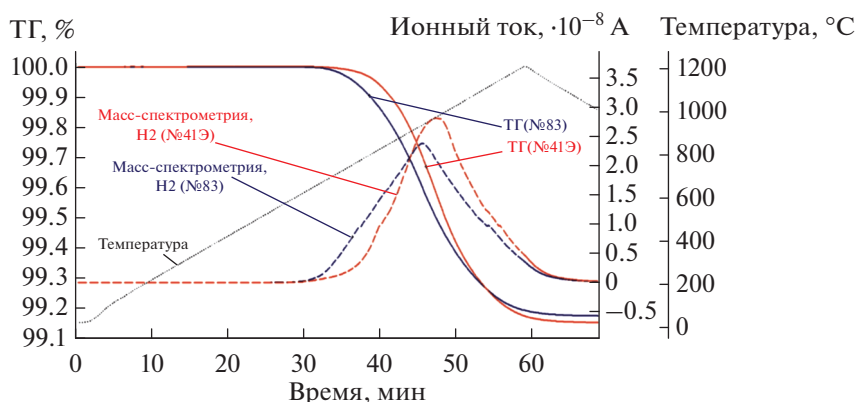


Рис. 2. Термогравиметрия и масс-спектрометрия образцов HfN_x (ГФИ: № 83 и ГФЭ: № 41Э) без покрытия.

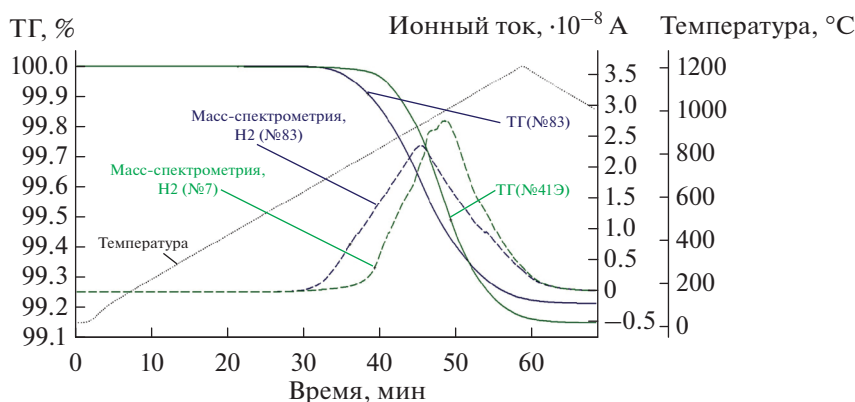


Рис. 3. Термогравиметрия и масс-спектрометрия образцов HfH_x ГФИ: с покрытием (№ 7) и без него (№ 83).

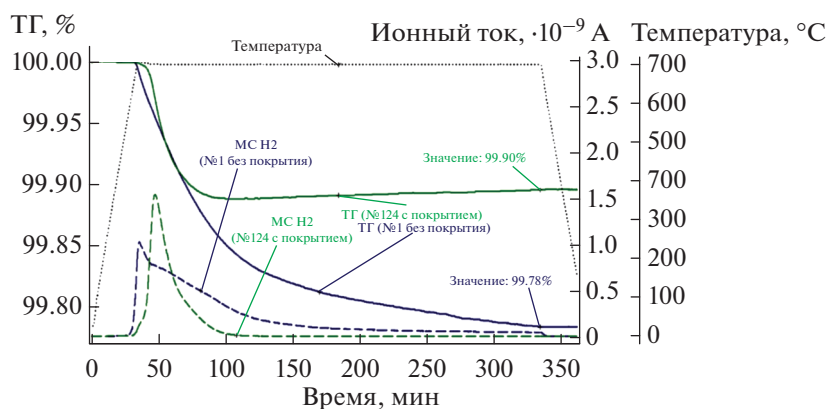


Рис. 4. Термогравиметрия и масс-спектрометрия образцов HfH_x ГФИ с покрытием (№ 124) и без него (№ 1).

этом температура начала выделения водорода для образцов всех типов 640°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-

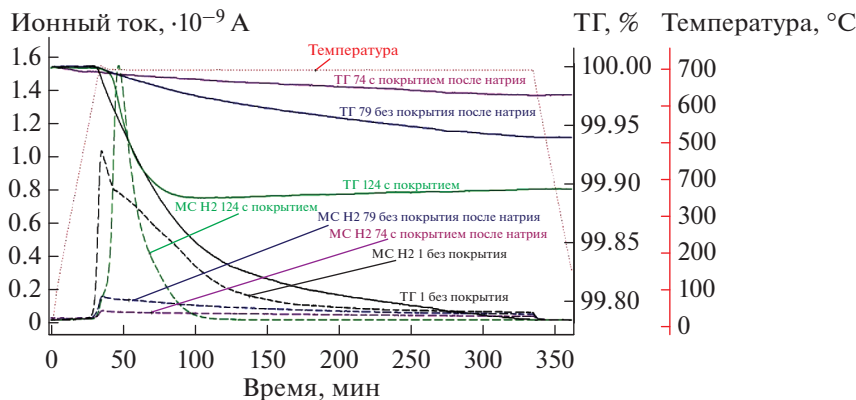


Рис. 5. Термогравиметрия и масс-спектрометрия образцов HfH_x ГФИ с покрытием (№ 124) и без него (№ 1), с покрытием после натрия (№ 74), без покрытия после натрия (№ 79).

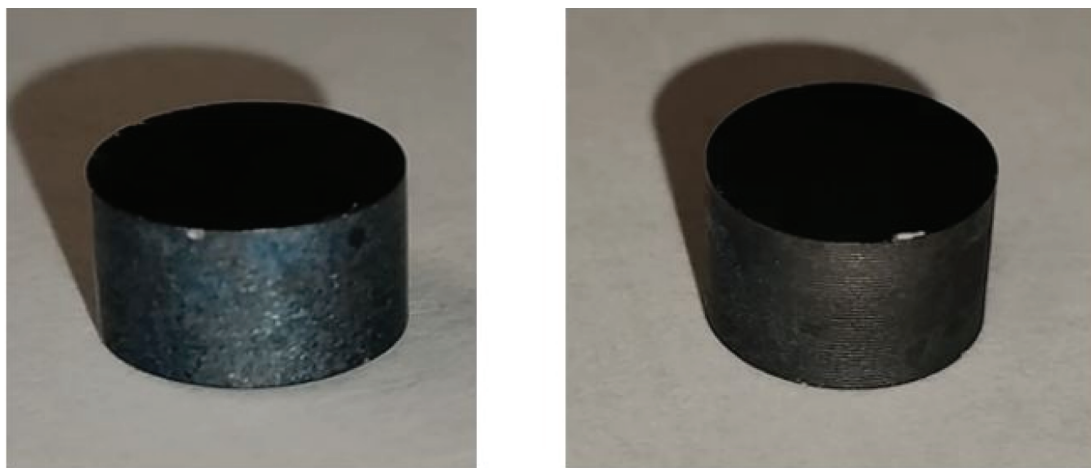


Рис. 6. Внешний вид образцов после отжига в натрии при температуре 700°C.

хода водорода из образцов 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 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 ~ 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 немного 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 HfH_x оксидного слоя. Формирование этого слоя связано с окислением поверхности гафния остаточным кислородом, содержащимся в жидком 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 жидком 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 HfH_x в установке синхронного термического анализа в атмосфере гелия показано, что разложение начинается при температуре ~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 (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 $\text{HfH}_x\text{—H}$ вследствие наличия барьерного 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_x 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://www.ndc.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
16. *Снивак Л.В., Щенина 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. Shornikov¹, V. V. Mikhalechik¹, G. A. Ivanov¹, A. V. Tenishev¹, M. S. Staltsov¹*, N. N. Samotaev¹*, A. V. Bratsuk², S. Yu. Kovtun², K. K. Polunin², and A. A. Urusov²

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

² 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